

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Luka Crnčević

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing.

Student:

Luka Crnčević

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Tatjani Haramini na nesebičnoj pomoći i podršci tijekom cijelog studija. Također se zahvaljujem asistentu Danielu Pugaru na pomoći i konstruktivnim savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

I na kraju veliko hvala mojoj obitelji, djevojci Ivani i prijateljima koji su mi uljepšavali studentske dane.

Luka Crnčević



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Luka Crnčević**

Mat. br.: 0035188725

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Dinamičko-mehanička analiza polimera različitom frekvencijom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Dynamic-Mechanical Analysis of Polymers with Different Frequencies**

Opis zadatka:

Prigušivanje mehaničkih vibracija viskoelastičnih materijala u blizini prijelaza iz staklastog u gumasto stanje ovisi o temperaturi i frekvenciji uzbude. Na primjeru poli(vinil-alkohola) uz pomoć dinamičko-mehaničke analize provesti ispitivanja pri konstantnoj frekvenciji i promjenjivoj temperaturi. Potrebno je napraviti niz ispitivanja različitim frekvencijama na temperaturnom intervalu od sobne temperature pri kojoj je materijal u staklastom stanju do temperature u kojoj je materijal prešao u gumasto stanje. Ispitivanja provesti na folijama pri dinamičkom rasteznom opterećenju malih amplituda (u mikrometarskom području) s konstantnom brzinom zagrijavanja od 2 K/min.

Potrebno je opisati eksperiment i analizirani materijal. Osim opisa, provođenja eksperimenta i evaluacije rezultata, u radu je potrebno objasniti teorijsku osnovu vezanu uz eksperiment:

- objasniti prijelaz iz staklastog u gumasto stanje
- objasniti fenomen viskoelastičnosti
- opisati DMA analizu.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

28. rujna 2017.

Zadatak zadao:

T. Haramina

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Datum predaje rada:

30. studenog 2017.

Predviđeni datum obrane:

6., 7. i 8. prosinca 2017.

Predsjednica Povjerenstva:

B. Runje
Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY	VI
1. UVOD.....	1
2. STANJA POLIMERNIH MATERIJALA.....	3
2.1. Fazna stanja polimernih materijala	3
2.2. Deformacijska stanja polimernih materijala	4
3. PREGLED METODA TOPLINSKE ANALIZE	5
4. VISKOELASTIČNOST	7
4.1. Mehanički modeli	10
5. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA)	14
5.1. Primjena dinamičkog naprezanja na uzorku [11]	16
5.2. Primarni i sekundarni relaksacijski procesi	22
5.3. Određivanje temperature staklišta.....	25
5.4. Utjecaj frekvencije na dinamičko-mehanički spektar	27
6. EKSPERIMENTALNI DIO	29
6.1. Poli(vinil-alkohol).....	29
Kemijska formula.....	30
6.1.1. Primjena Poli(vinil-alkohola).....	30
6.2. Priprema folija i izrezivanje uzoraka	36
6.3. Dinamičko-mehanička analiza folija	40
7. ANALIZA REZULTATA	43
7.1. Utjecaj frekvencije na temperaturu staklastog prijelaza	46
7.2. Utjecaj frekvencije na modul pohrane (E')	48
8. ZAKLJUČAK.....	51
LITERATURA.....	52
PRILOZI.....	54

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz morfološke građe polimernih materijala [1].....	3
Slika 2. Ovisnost modula elastičnosti o temperaturi za plastiku i gumu [10].....	8
Slika 3. Utjecaj vremena na deformaciju [11].....	9
Slika 4. Dijagrami naprezanje-istezanje pri promjeni temperature i brzine deformacije[11]..	10
Slika 5. Elementi viskoelastičnih modela: a) Hookeov element, b) Newtonov model [1]	11
Slika 6. Maxwellov model [11].....	11
Slika 7. Odziv istezanja za konstantno naprezanje kod Maxwellovog modela [13].....	12
Slika 8. Viskoelastični modeli: a) Maxwellov, b) Voigtov, c) dvostruki Maxwellov i d) Burgeov [1].....	13
Slika 9. Shematski prikaz modula pohrane i modula gubitka [14]	15
Slika 10. Odnos između modula gubitka (E''), modula pohrane (E'), kompleksnog modula (E^*) i faznog kuta δ [11]	16
Slika 11. Odziv idealno elastičnog materijala [11]	18
Slika 12. Odziv viskoznog materijala [11].....	19
Slika 13. Odziv viskoelastičnog materijala [11]	20
Slika 14. Modul pohrane i faktor prigušenja u ovisnosti o temperaturi [1]	22
Slika 15. Utjecaj molekulske mase na modul pohrane [15].....	23
Slika 16. Krivulja ovisnosti modula pohrane o temperaturi s relaksacijskim procesima [17].	25
Slika 17. Određivanje temperature staklastog prijelaza [18]	26
Slika 18. Utjecaj frekvencije na mehanički spektar [19]	27
Slika 19. Kemijska struktura PVA polimera [20]	29
Slika 20. Utjecaj molekulske mase na svojstva PVA [22].....	30
Slika 21. Farmaceutski proizvod koji sadrži PVA [24]	31
Slika 22. Kontaktna leća koja sadrži PVA [25]	31
Slika 23. Zaštitne rukavice od PVA [27]	32
Slika 24. PVA kapsule za strojno pranje rublja [28].....	33
Slika 25. PVA folija [29].....	33
Slika 26. Kemijska struktura PET-a i PVA [30]	34
Slika 27. Lamelarna morfologija PET i PVA [30].....	34
Slika 28. PVA vrećica [31]	35
Slika 29. PVA traka [31]	35
Slika 30. PVA mrežica [31]	35
Slika 31. Poli(vinil-alkohol) proizvođača Sigma-Aldrich.....	36
Slika 32. Miješanje pomoću magnetske miješalice.....	37
Slika 33. Stakleni kalupi nakon izlijevanja polimerne otopine.....	37
Slika 34. Folije nakon sušenja i vađenja iz kalupa.....	38
Slika 35. Ispitne folije nakon izrezivanja	38
Slika 36. Peć za skladištenje uzoraka.....	39
Slika 37. Uređaj za mjerenje debljine folija.....	39
Slika 38. Uređaj za dinamičko-mehaničku analizu.....	40
Slika 39. Prikaz na upravljačkom programu tijekom mjerenja.....	41
Slika 40. Upravljački modul uređaja za DMA	41
Slika 41. Ispitna folija između pomične i nepomične čeljusti [32].....	42
Slika 42. Ponovljivost ispitivanja $\tan\delta$ frekvencijom 1 Hz	43
Slika 43. Ponovljivost ispitivanja $\tan\delta$ frekvencijom 10 Hz	44
Slika 44. Ponovljivost ispitivanja $\tan\delta$ frekvencijom 50 Hz	44
Slika 45. Ponovljivost ispitivanja $\tan\delta$ frekvencijom 100 Hz	45

Slika 46. Utjecaj frekvencije na prijelaz iz staklastog u gumasto stanje u dijagramu $\tan \delta$ vs. temperatura. Porastom frekvencije raste temperatura početka relaksacijskih procesa i maksimuma.	47
Slika 47. Temperatura početka relaksacijskih procesa, $T(\text{početak})$ i maksimuma T_g u ovisnosti o frekvenciji dinamičke sile	48
Slika 48. Utjecaj frekvencije na modul pohrane (E')	49

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prikladnost pojedinih metoda analize za različite namjene [7].....	6
Tablica 2. Svojstva PVA [22]	30
Tablica 3. Početci rasta $\tan \delta$ i maksimumi krivulja u ovisnosti o frekvenciji.....	47
Tablica 4. Usporedba modula pohrane (E') za različite frekvencije ispitivanja.....	49

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E	MPa	Modul elastičnosti
E'	MPa	Modul pohrane
E''	MPa	Modul gubitka
E^*	MPa	Kompleksni modul elastičnosti
f	Hz	Frekvencija
F	N	Sila
G^*	MPa	Kompleksni modul smičnosti
m	kg	Masa
T	K	Temperatura
t	s	Vrijeme
$\tan\delta$	-	Faktor prigušenja
T_f	°C	Temperatura tecišta
T_g	°C	Temperatura staklišta
ε	mm/mm	Istezanje
ε'	mm/mm	Elastična komponenta vektora istezanja
ε''	mm/mm	Viskozna komponenta vektora istezanja
ε^*	mm/mm	Kompleksno istezanje
η	-	Viskoznost
μ	-	Poissonov koeficijent
σ	MPa	Naprezanje
ω	rad/s	Kutna brzina

SAŽETAK

Mehaničko prigušivanje viskoelastičnih materijala u blizini staklišta ovisi o temperaturi i frekvenciji. Na primjeru poli(vinil-alkohola) uz pomoć dinamičko-mehaničkih ispitivanja analiziran je utjecaj frekvencije na mehanički spektar.

Polimerne folije ispitane su pri dinamičkom rasteznom opterećenju frekvencijama od 1 Hz, 10 Hz, 50 Hz i 100 Hz na temperaturnom području od 20 ° C do 200 ° C.

Rezultati ispitivanja pokazali su da se modul pohrane povećava s frekvencijom, a prijelaz stakla do gume odvija se pri višim temperaturama u usporedbi s ispitivanjem pri niskoj frekvenciji.

Ključne riječi: Dinamičko-mehanička analiza, viskoelastičnost, poli(vinil-alkohol), frekvencija, modul pohrane, faktor prigušenja

SUMMARY

The mechanical damping of viscoelastic materials near the glass to rubber transition depends on the temperature and frequency. On the example of poly(vinyl alcohol) the effect of frequency on mechanical spectra is studied by means of dynamic-mechanical analysis.

A dynamic tensile load was applied on polymer films at frequencies of 1 Hz, 10 Hz, 50 Hz and 100 Hz at a temperature range from 20 °C to 200 °C.

The results of the tests showed that the storage modulus increased with frequency and the glass to rubber transition took place at higher temperatures compared to low-frequency testing.

Key words: Dynamic-mechanical analysis, viscoelasticity, poly(vinyl-alcohol), frequency, storage modulus, damping factor

1. UVOD

Polimerni materijali značajno su zastupljeni u industriji, ali i u svakodnevnoj uporabi. Zbog prihvatljive cijene, mogućnosti prerade i uporabe te raznolikost mehaničkih svojstava polimeri su postali jedni od najvažnijih tehničkih materijala današnjice. Osim primjene u tehnici, polimerni materijali koriste se u mnogim drugim industrijama poput farmaceutske, prehrambene, tekstilne...

Za razliku od većine metalnih materijala, polimeri su viskoelastični što znači da posjeduju neka svojstva elastičnih krutina, a dijelom se ponašaju kao viskozni fluidi. Elastične materijale karakterizira pohrana mehaničke energije bez rasipanja, dok viskozne fluide karakterizira određeni gubitak energije. Kada su polimerni materijali izloženi deformaciji, dio energije se pohranjuje u obliku potencijalne energije, dok se dio energije troši u obliku topline. Energija utrošena u obliku topline, manifestira se kao mehaničko prigušenje [1].

Za karakterizaciju viskoelastičnih materijala ispitivanja pri dinamičkom opterećenju izrazito su važna. Ponašanje viskoelastičnih materijala, pa tako i polimera, značajno ovisi o vremenskoj skali na kojoj se promatra, odnosno frekvenciji. U strojarstvu dinamičko opterećenje je jako često u eksploataciji, a polimeri se različito ponašaju pri različitoj frekvenciji. Isti materijal se pri visokoj frekvenciji ponaša kao čvrsto tijelo, a pri niskoj frekvenciji kao kapljevin.

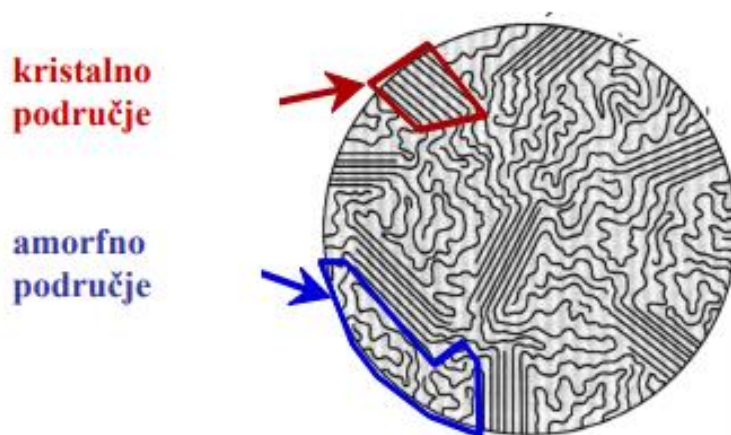
U svrhu ispitivanja polimernih materijala u dinamičkim uvjetima često se koristi dinamičko-mehanička analiza (DMA). Ispitivanje dinamičkih svojstava u širokom temperaturnom području pri različitim frekvencijama vrlo je korisno pri određivanju strukture polimera i varijacije njihovih svojstava u odnosu na njihova svojstva tijekom eksploatacije. Dinamički parametri posebno su važni tijekom prijelaza materijala iz staklastog u gumasto stanje. Dinamičko-mehanička analiza daje informacije koliko dobro materijal u određenim uvjetima prigušuje mehaničke vibracije. Osim toga, dinamičko-mehaničkom analizom analiziraju se različiti relaksacijski prijelazi koji su vezani uz različita gibanja na molekulskoj razini, pri čemu je glavna relaksacija prijelaz iz staklastog u gumasto stanje gdje modul elastičnosti pada za nekoliko redova veličine, premda se još ne radi o kapljevin.

Dinamičko-mehaničkom analizom se najčešće ispituje promjena modula elastičnosti i kuta zaostajanja naprezanja za istežanjem u ovisnosti o temperaturi pri konstantnoj frekvenciji ili se ispitivanje provodi povećavanjem frekvencije pri konstantnoj temperaturi. U literaturi se mogu pronaći uglavnom ispitivanja pri kojima se frekvencija drži konstantnom, najčešće 1 Hz. Na primjeru poli(vinil-alkohola) u radu su provedena dinamičko-mehanička ispitivanja s različitim iznosima frekvencija te je provedena analiza utjecaja frekvencije na mehanička svojstva i na prijelaz ovog polimera iz staklastog u gumasto stanje.

2. STANJA POLIMERNIH MATERIJALA

2.1. Fazna stanja polimernih materijala

Polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, koje se sastoje od ponavljanih jedinica mera [2]. Veze između makromolekula mogu biti fizikalne i kemijske. Fizikalne veze su slabe i mogu se reverzibilno kidati i spajati, dok su kemijske veze jake i njihovo kidanje je ireverzibilno. Tvari se mogu nalaziti u različitim agregatnim (faznim) stanjima. Postoje četiri agregatna stanja tvari: čvrsto, kapljevito, plinovito i plazma. Polimeri mogu samo poprimiti samo čvrsto i kapljevito stanje. Polimeri u čvrstom stanju mogu imati kristalnu (sređenu) i amorfnu (potpuno nesređenu) strukturu, dok su u kapljevitom stanju vrlo viskozni. Na slici 1 prikazana je morfološka građa polimernih materijala.



Slika 1. Shematski prikaz morfološke građe polimernih materijala [1]

Polimeri u pravilu ne mogu prijeći u plinovitu fazu. Zbog veličine makromolekula, količina topline potrebna za održavanje sustava u plinovitom stanju toliko je velika da prije dolazi do kidanja kemijskih veza i kemijske razgradnje nego do prelaska u plinovito stanje. Da bi se ostvarila kapljevita faza molekule moraju biti pokretljive. Pokretljivost polimernih lanaca raste s temperaturom pri čemu slabe fizikalne veze između makromolekula. Ako su molekule vezane jakim kemijskim vezama potrebno je prvo postići kidanje tih veza kako bi se uspostavilo kapljevito stanje [3]. Plinovito stanje postiže se iznimno, pri čemu dolazi do značajnog pada u molekulskoj masi [4,5,6].

2.2. Deformacijska stanja polimernih materijala

Deformacija polimernih materijala funkcija je naprezanja, temperature i vremena u kojem se deformacija promatra. Također je važna brzina promjene vanjskog opterećenja.

$$\varepsilon = f(\sigma, T, t, dF/dt)$$

Zbog veličine makromolekula, konfiguracije, konformacija i sekundarnih veza, tijekom zagrijavanja, amorfni polimerni materijali prolaze kroz tri fizikalna (deformacijska) stanja: staklasto, gumasto i kapljevito, dok kristalna faza prelazi iz čvrstog u kapljevito. U staklastom stanju nema pokretljivosti lanaca makromolekula, već samo postoje vibracije pojedinih atoma oko ravnotežnog položaja. Zagrijavanjem polimera dolazi do gibanja segmenata makromolekule i lanci makromolekula postaju fleksibilni. Temperatura kod koje dolazi do prijelaza iz staklastog u gumasto područje naziva se temperatura staklastog prijelaza (staklište) polimera (T_g). U gumastom stanju omogućeno je toplinsko gibanje segmenata lanaca i bočnih lanaca jedna makromolekule (mikrobraunovo gibanje). Daljnjim zagrijavanjem amorfni polimer prelazi u kapljevito stanje pri temperaturi T_f . Kod kristalastih plastomera ta temperatura se označava s T_m i predstavlja talište. U kapljevitom stanju atomi ili molekule tvari su međusobno slobodno pokretljivi, ali su djelovanjem molekulskih sila toliko povezani da do gibanja dolazi promjenom mjesta cijele makromolekule i toplinskog gibanja segmenata lanaca i bočnih lanaca makromolekule [3].

3. PREGLED METODA TOPLINSKE ANALIZE

Metode toplinske analize definiraju se kao skupina tehnika u kojima se proučava odnos svojstava uzorka i njegove temperature, dok se uzorak kontrolirano grije ili hladi. U stvarnosti uzorak se ne grije niti se hladi, već samo pasivno prati kontroliranu temperaturu peći. Pri tome dolazi do raznih efekata prijenosa energije i temperaturno zaostajanje uzorka za temperaturom peći, koje se nastoji ukloniti odgovarajućom izvedbom uređaja za toplinsku analizu [7].

Metode toplinske analize su simultane metode koje istovremeno mjere više svojstava istog uzorka, dok kombinirane metode analiziraju dva različita uzorka iz istog materijala.

U posljednje vrijeme značajno je napredovao razvoj uređaja za toplinsku analizu, ne samo u kvaliteti mjernih sustava, nego se poboljšala i lakoća rukovanja, brzina mjerenja, mogućnost kalibriranja i obrada mjernih podataka. Neke metode toliko su brze i jednostavne da se koriste pri kontroli kvalitete u proizvodnji. Rezultati metoda toplinske analize rijetko su jednoznačni, te mogu dovesti do pogrešne interpretacije rezultata. Da bi se spriječile pogrešne interpretacije rezultata potrebno je jako dobro poznavati samu metodu ispitivanja. Također je potrebno uzeti u obzir uvjete pri mjerenju te fizikalno-kemijska svojstva ispitnih uzoraka. Toplinske analize su razorne metode karakterizacije materijala što ponekad predstavlja problem u praksi [7].

Najčešće se koriste sljedeće metode: DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija), DTA (diferencijalna toplinska analiza), TGA (termogravimetrijska analiza), TMA (termomehanička analiza), DMA (dinamičko-mehanička analiza), TOA (termooptička analiza), TL (termoluminiscencija), EGA (analiza oslobođenih plinova). Navedene toplinske analize bolje su ili lošije prilagođene određenim namjenama. Ne postoji toplinska analiza za koju se može tvrditi da je najbolja pri svakoj namjeni. U tablici 1 dan je pregled prikladnosti pojedinih metoda za različite namjene.

Tablica 1. Prikladnost pojedinih metoda analize za različite namjene [7].**Prikladno: + ; Djelomično prikladno: ° ; Nije prikladno: -**

	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	TL	EGA
talište	+	°	-	°	°	+	-	-
kristalizacija i taljenje	+	°	-	°	-	+	-	-
fazni prijelazi čvrsto-čvrsto, polimorfizam	+	+	-	°	-	+	-	-
staklište	+	°	-	+	+	°	-	-
ispitivanje toplinske prošlosti	+	-	-	+	+	-	-	-
mekšište	-	-	-	+	°	-	-	-
toplinsko rastezanje/stezanje, bubrenje u otapalima	-	-	-	+	-	-	-	-
viskoelastično i prigušno ponašanje, modul elastičnosti	-	-	-	°	+	-	-	-
specifični toplinski kapacitet, entalpijske promjene	+	°	-	-	-	-	-	-
sastav	+	-	+	-	-	-	-	+
sadržaj punila	°	-	+	-	-	-	-	-
sublimacija, hlapljenje, desorpcija	+	°	+	-	-	+	-	+
toplinska postojanost/degradacija, piroliza	°	°	+	°	-	°	-	+
oksidacijska postojanost	+	+	+	°	-	-	+	-
reakcija (npr. polimerizacija)	+	°	°	+	+	-	°	-
čistoća kristalnih nepolimernih tvari	+	-	+	-	-	°	-	-
kinetika i modeliranje	+	°	+	-	-	-	-	°
osiguranje kvalitete, odabir proizvoda	+	°	+	°	°	+	°	+

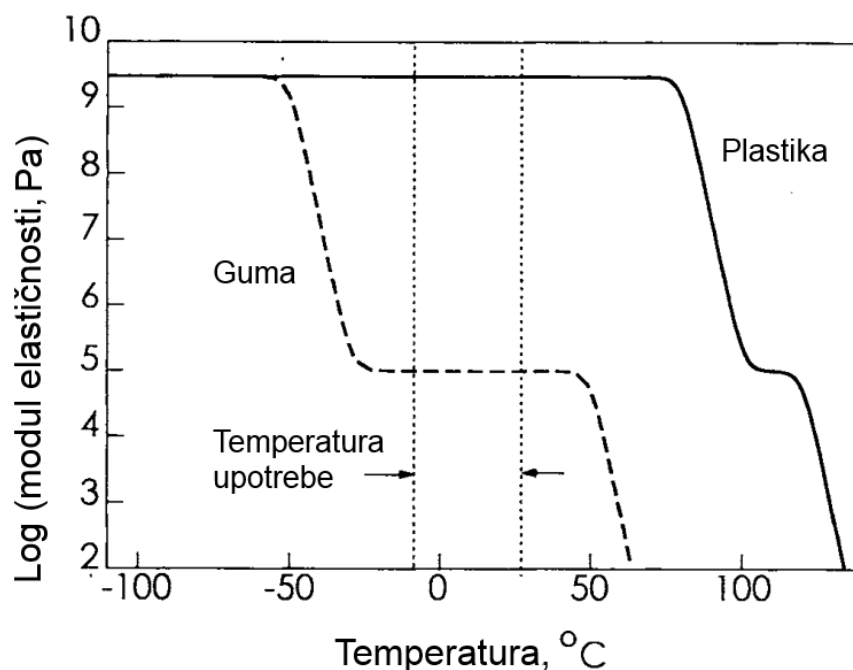
Iz tablice 1 proizlazi da je DMA analiza prikladna za određivanje temperature staklišta (prijelaza iz staklasto u gumasto stanje), temperature mekšanja i stupnja polimerizacije. Jedina je prikladna za ispitivanje viskoelastičnosti polimernih materijala.

4. VISKOELASTIČNOST

Svi realni materijali pod opterećenjem pokazuju elastični i viskozni odziv. Dok se neki materijali poput čelika ponašaju uglavnom elastično, polimerni materijali pokazuju izraženu viskoznu komponentu [8]. Materijale koji se prilikom opterećenja prema svojstvima ponašaju između elastičnog čvrstog tijela i viskozne kapljevine nazivamo viskoelastični materijali, a svojstvo koje ih opisuje viskoelastičnost. Zbog viskoelastičnog ponašanja polimernih materijala njihova se mehanička svojstva bitno razlikuju od svojstava metalnih materijala. Elastični materijali na djelovanje vanjske sile reagiraju elastičnim istežanjem i brzo se vraćaju u početno stanje nakon prestanka djelovanja sile (vrijedi samo za manja naprezanja u elastičnom području, prije prelaska u plastično područje). Viskozni materijali kao npr. voda opiru se deformaciji tečenjem i ne vraćaju se u početno stanje nakon prestanka djelovanja sile. Oni zapravo pohranjuju tu energiju u velikim promjenama vlastitog oblika. Viskoelastični materijali, kao što im i ime govori, posjeduju i jednu i drugu komponentu [9].

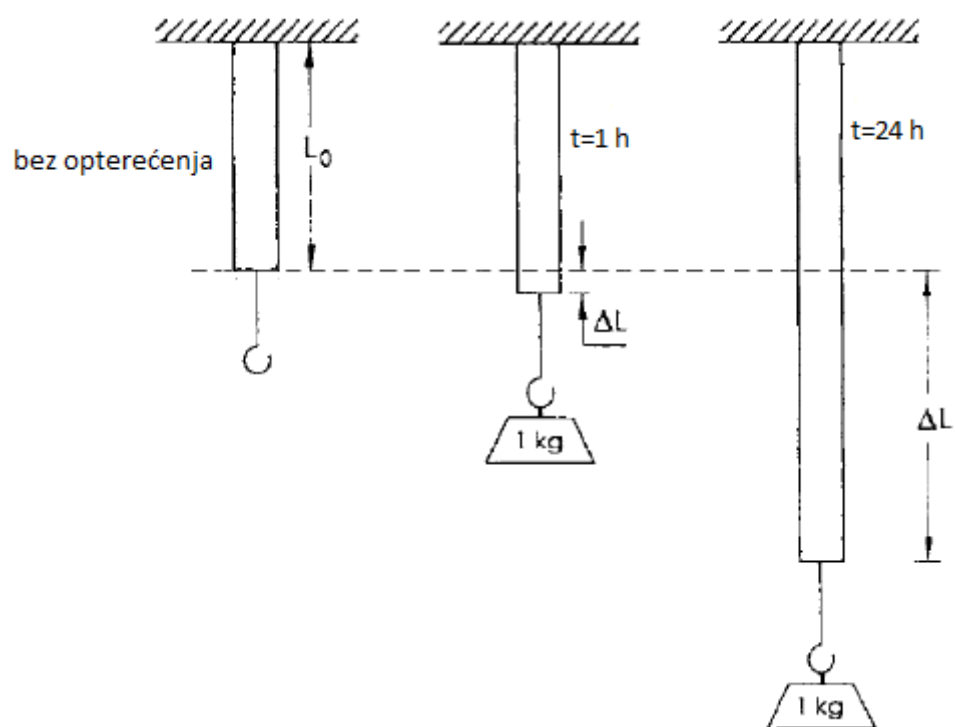
Djelovanjem opterećenja elastični materijal u elastičnom području će reagirati određenom elastičnom deformacijom. Rasterećenjem elastični materijali se vraćaju u početno stanje. Za razliku od elastičnih materijala, viskozni materijali opiru se deformaciji tečenjem i ne vraćaju se u početno stanje nakon prestanka djelovanja opterećenja.

Polimerni materijali pokazuju izraženu sklonost mijenjanju svojstava u ovisnosti o temperaturi. Modul elastičnosti je svojstvo koje karakterizira krutost nekog materijala te se često mjeri prilikom ispitivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala. Na slici 3 prikazana je ovisnost modula elastičnosti za plastiku i gumu u ovisnosti o temperaturi.



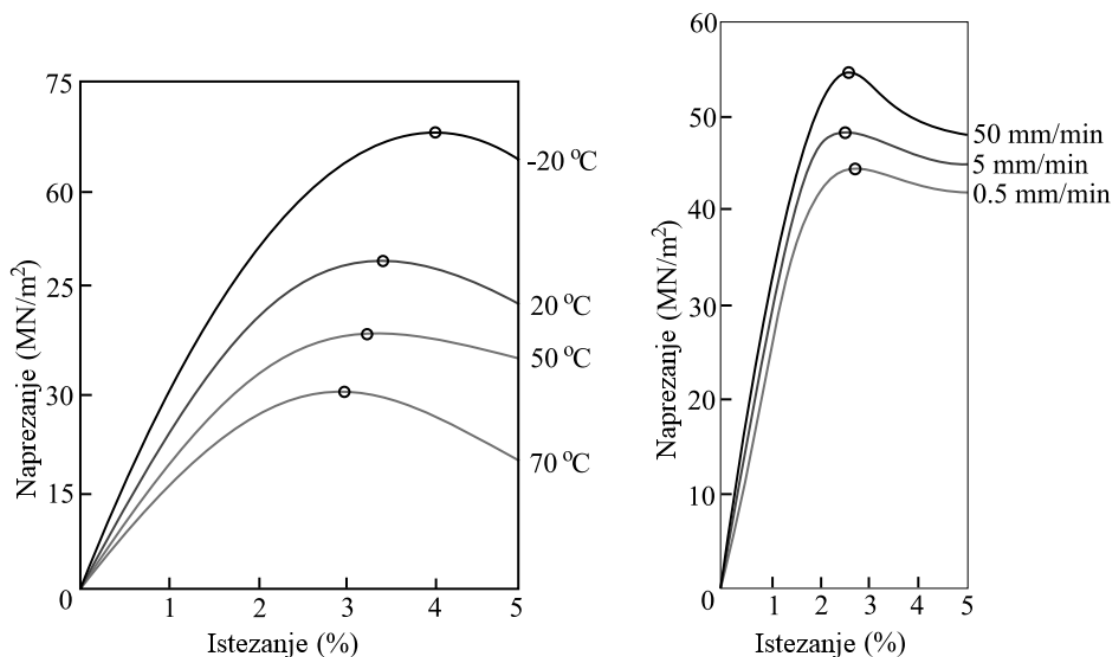
Slika 2. Ovisnost modula elastičnosti o temperaturi za plastiku i gumu [10]

Osim temperature, kod ispitivanja viskoelastičnih materijala također je važno uzeti vremensku komponentu u obzir. Utjecaj vremena na modul elastičnosti može se objasniti na primjeru gumene trake i utega (slika 4). Ako se uteg objesi o gumenu traku doći će do produljenja gumene trake za određeni iznos. Ako se uteg ostavi na gumenoj traci duže vrijeme doći će do još većeg produljenja [11]. To je dokaz da osim temperature vrijeme značajno utječe na ponašanje polimernih materijala prilikom djelovanja opterećenja.



Slika 3. Utjecaj vremena na deformaciju [11]

Na slici 4 prikazani su dijagrami naprezanje-istezanje polimernih materijala pri različitim temperaturama (lijevo) i brzinama istezanja (desno).



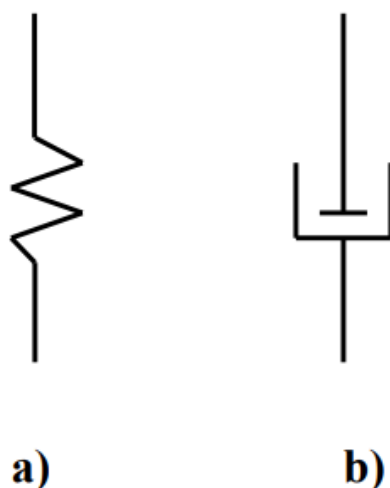
Slika 4. Dijagrami naprezanje-istezanje pri promjeni temperature i brzine deformacije[11]

Može se uočiti kako su točke infleksije pojedinih krivulja različite pri različitim temperaturama i brzinama. Promjena mehaničkih svojstava nastupa već pri relativno malim promjenama temperature. Modul elastičnosti u dijagramima naprezanje-istezanje može se pratiti preko nagiba Hookeovog pravca. Vrijednost modula elastičnosti ovisi o temperaturi i o brzini opterećenja. Krutost polimera smanjuje se pri povišenoj temperaturi i sporoj deformaciji.

4.1. Mehanički modeli

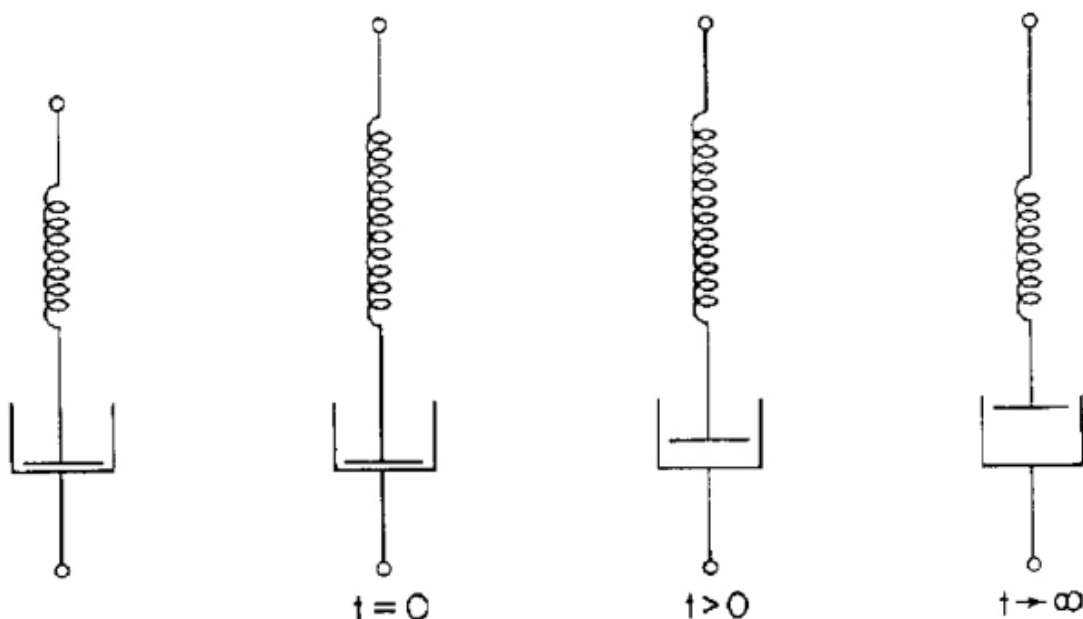
U poglavlju 4 objašnjeno je kako ponašanje polimernih materijala ovisi o temperaturi i o vremenu. Pojava koja objašnjava takvo ponašanje materijala naziva se puzanje. Općenita definicija puzanja glasi: „Puzanje materijala je toplinski aktiviran, ireverzibilan proces deformacije materijala koji nastaje u uvjetima dugotrajnog djelovanja konstantnog opterećenja pri povišenoj temperaturi”[12]. Za razliku od metalnih materijala, polimerni materijali pužu već pri sobnoj temperaturi. Radi boljeg razumijevanja ponašanja viskoelastičnih materijala u ovisnosti o promjeni naprezanja, istezanja, puzanja i relaksacije koriste se mehanički modeli. Često se za tu svrhu koristi Maxwellov model koji je objašnjen preko opruge i prigušnice spojenih u seriju. Opruga predstavlja ponašanje realnog dijela viskoelastičnog materijala.

Viskozni dio realnog viskoelastičnog materijala prikazuje se Newtonovim elementom, odnosno klipom u cilindru koji sadrži viskozni fluid. Elementi Maxwellovog modela prikazani su na slici 5.



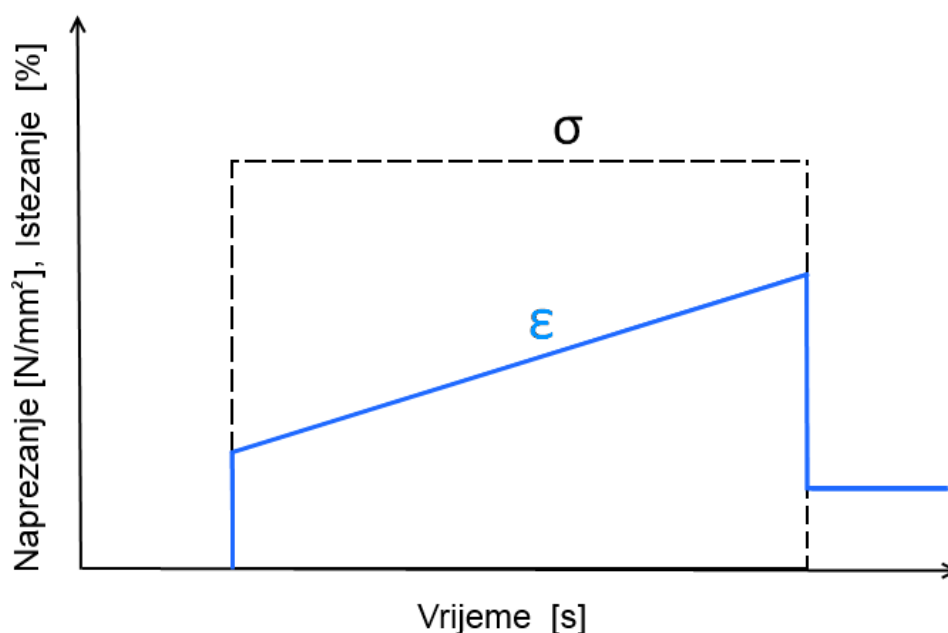
Slika 5. Elementi viskoelastičnih modela: a) Hookeov element, b) Newtonov model [1]

Trenutna deformacija opruge proporcionalna je naprezanju, dok kod prigušnice naprezanje nije proporcionalno deformaciji, već je proporcionalno brzini deformacije. Spajanjem opruge i prigušnice u seriju nastaje Maxwellov model (slika 6).



Slika 6. Maxwellov model [11]

Uslijed narinutog naprezanja najprije će opruga na sebe preuzeti gotovo cijelo istezanje ($t=0$), nakon toga će se postupno istezati i prigušnica i time smanjivati istezanje u opruzi ($t>0$). U trenutku relaksacije ($t \rightarrow \infty$) prigušnica će se istegnuti do kraja, a opruga vratiti u prvobitni položaj. Odziv istezanja za konstantno naprezanje kod Maxwellovog modela prikazano je na slici 7. Kod Maxwellovog modela vidljivo je da je dio deformacije ireverzibilan. Ovaj model približno opisuje viskoelastičnu kapljevinu.



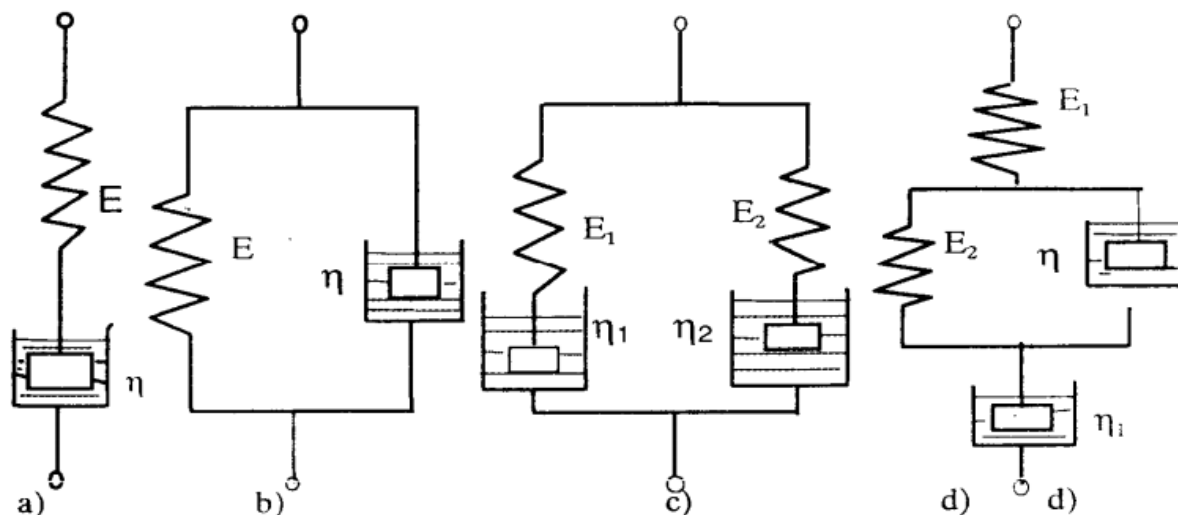
Slika 7. Odziv istezanja za konstantno naprezanje kod Maxwellovog modela [13]

U Maxwellovom modelu trenutni modul elastičnosti (E) karakterizira odziv opruge, dok viskoznost fluida (η) u klipu definira viskozno ponašanje. Modul elastičnosti opruge i viskoznost povezani su konstantom proporcionalnosti ili tzv. vremenom relaksacije (τ) elementa prema jednadžbi [1].

$$\eta = \tau \cdot E$$

gdje je η – viskoznost, τ - vrijeme relaksacija, E - modul elastičnost

Osim Maxwellovog modela često se koriste i drugi modeli poput Voigtovog i Burgeovog. Maxwellov, Voigtov i Burgeov model prikazani su na slici 8.

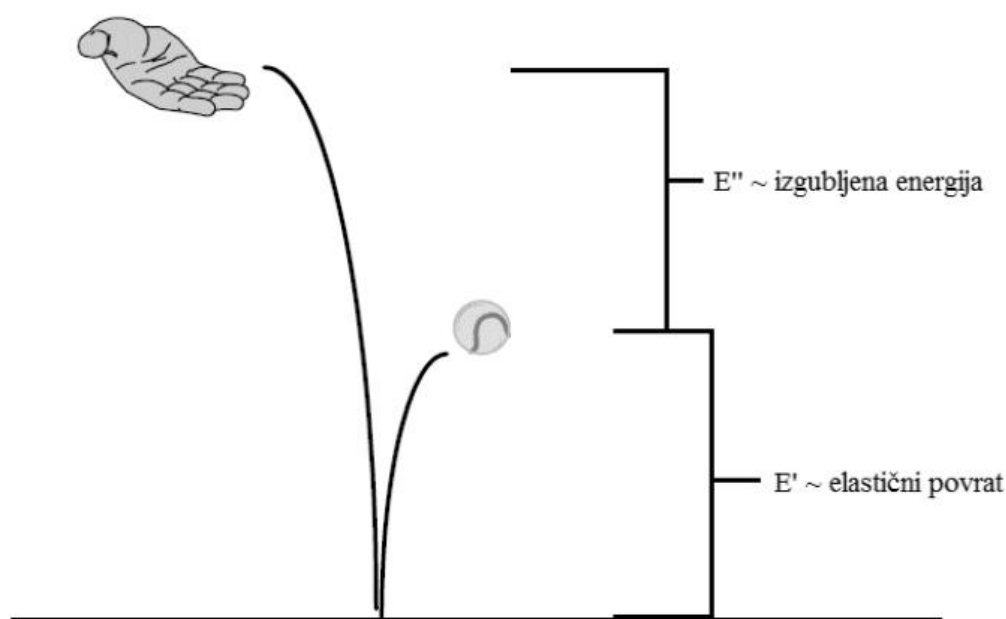


Slika 8. Viskoelastični modeli: a) Maxwellov, b) Voigtov, c) dvostruki Maxwellov i d) Burgeov [1]

Maxwellov i Voigtov model sastoji se od istih elemenata samo što su opruga i prigušnica kod Voigtovog modela spojene paralelno. Voigtov model bolje opisuje ponašanje viskoelastičnog čvrstog tijela. Na osnovu ova dva modela razvili su se i mnogi drugi modeli koji nešto bolje opisuju relaksaciju. Primjerice Maxwell-Weichertov sastoji se od više paralelno povezanih Maxwellovih elemenata, dok se Voigt-Kelvinov model bazira na serijskom povezivanju više Voigtovih elemenata [1].

5. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza je tehnika toplinske analize materijala pomoću koje možemo pratiti odziv materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju [11]. Metoda se najprije počela koristiti prilikom karakterizacije metalnih materijala, ali u posljednje vrijeme postaje neizostavna metoda prilikom karakterizacije polimernih materijala u dinamičkim uvjetima. Dinamičko-mehaničkom analizom polimernih materijala moguće je odrediti ovisnost dinamičko-mehaničkih i strukturnih svojstava materijala (kristalnost, molekulna masa, orijentacija molekula, umreženost, omekšavanje i sl.) o vanjskim parametrima (tlaku, temperaturi, vremenu, atmosferskim uvjetima i sl.). Velik je broj metoda koje se koriste za dinamičko-mehaničku analizu materijala, no sve se one baziraju na mjerenje odziva (deformacije) na primijenjeno cikličko naprezanje [1]. Dinamičko-mehaničkom analizom polimernih materijala najčešće se određuju veličine poput modula pohrane (E'), modula gubitka (E'') i faktora prigušenja ($\tan \delta$). Također, dinamičko-mehaničkom analizom moguće je odrediti temperaturi interval staklastog prijelaza kao i druge primarne i sekundarne relaksacije. Analizom se najčešće ispituje promjena modula elastičnosti u ovisnosti o temperaturi pri konstantnoj frekvenciji ili se ispitivanje provodi povećavanjem frekvencije pri konstantnoj temperaturi. Analizom modula elastičnosti koji predstavlja krutost materijala moguće je odrediti ovisnost strukture i svojstava materijala pri promjeni temperature. Važno je napomenuti da modul elastičnosti koji se određuje dinamičko-mehaničkom analizom nije jednak Youngovom modulu elastičnosti, već se određuje kompleksni modul elastičnosti (E^*), modul pohrane (E') i modul gubitka (E'') koji su rezultat odziva materijala na dinamičko opterećenje. Razlika između modula pohrane (E') i modula gubitka (E'') može se shematski prikazati slikom 9.



Slika 9. Shematski prikaz modula pohrane i modula gubitka [14]

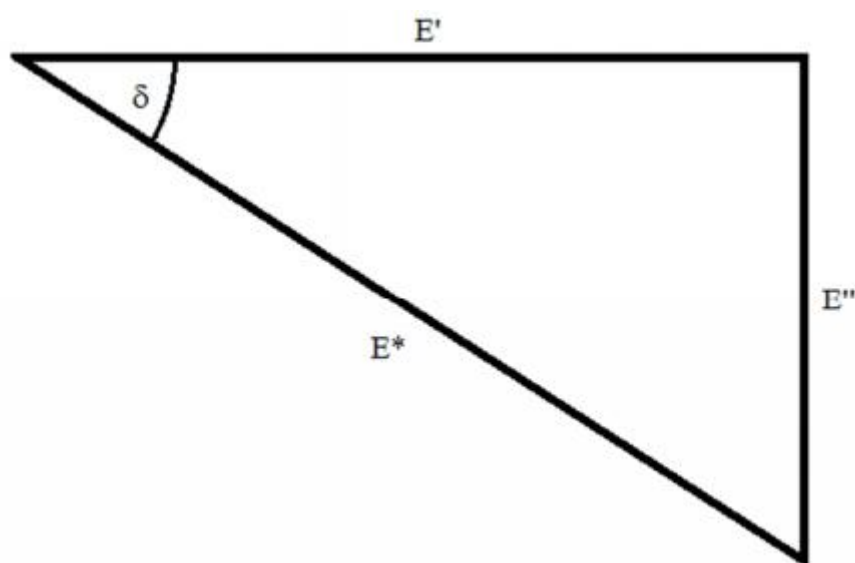
Ako polimernu (viskoelastičnu) lopticu ispustimo s neke visine na tvrdu podlogu ona će se odbiti o podlogu, ali će se vratiti na manju visinu od one s koje je ispuštena. Visina na koju se loptica vratila predstavlja modul pohrane, a razlika između početne i konačne visine loptice predstavlja modul gubitka.

Modul pohrane (E') je komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom, a povezana je sa svojstvom elastične komponente u polimernom viskoelastičnom materijalu. Modul gubitka (E'') je proporcionalan izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji zbog unutrašnjeg trenja u materijalu pretvara u toplinu. Modul gubitka je vezan za viskoznu komponentu u polimernom viskoelastičnom materijalu [11].

Faktora prigušenja ($\tan \delta$) definiran je omjerom modula pohrane (E') i modula gubitka (E'') prema izrazu:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Faktor prigušenja jednak je omjeru izgubljene energije uslijed trenja i maksimalne potencijalne energije očuvane u ispitnom materijalu. Za idealno elastične materijale (metali) $\tan \delta$ je jednak 0. Kod polimernih materijala, posebno prilikom prijelaza iz staklastog u gumasto stanje $\tan \delta$ može dostići vrijednosti i do 30° . Uz module elastičnosti, faktor prigušenja, predstavlja jednu od najvažnijih veličina koje se mjere DMA analizom. Na slici 10 na primjeru pravokutnog trokuta prikazan je odnos između modula gubitka (E''), modula pohrane (E'), kompleksnog modula (E^*) i faznog kuta δ .



Slika 10. Odnos između modula gubitka (E''), modula pohrane (E'), kompleksnog modula (E^*) i faznog kuta δ [11]

Osim prema vrijednostima koje se mjere dinamičko-mehaničkom analizom, dinamičko-mehaničku analiza može se podijeliti i prema vrsti narinutog naprezanja. Najčešće se primjenjuje rastezno, torzijsko ili smično naprezanje [11].

5.1. Primjena dinamičkog naprezanja na uzorku [11]

Za ispitivanje viskoelastičnih svojstava polimernih materijala posebno je pogodna dinamičko-mehanička analiza kod koje se naprezanje i deformacija mijenjaju sinusoidalno.

Primjenom sinusoidalnog oscilirajućeg naprezanja, uzorak se počinje sinusoidno deformirati. Funkcija naprezanja dana je jednačbom:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t),$$

gdje je σ naprezanje u vremenu, σ_0 amplituda naprezanja, ω frekvencija osciliranja i t je vrijeme. Odzivna krivulja determinirat će kako se materijal ponaša viskozno, a kako elastično. Derivacijom jednačbe po vremenu može se odrediti brzina deformacije :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega \sigma_0 \cos(\omega t)$$

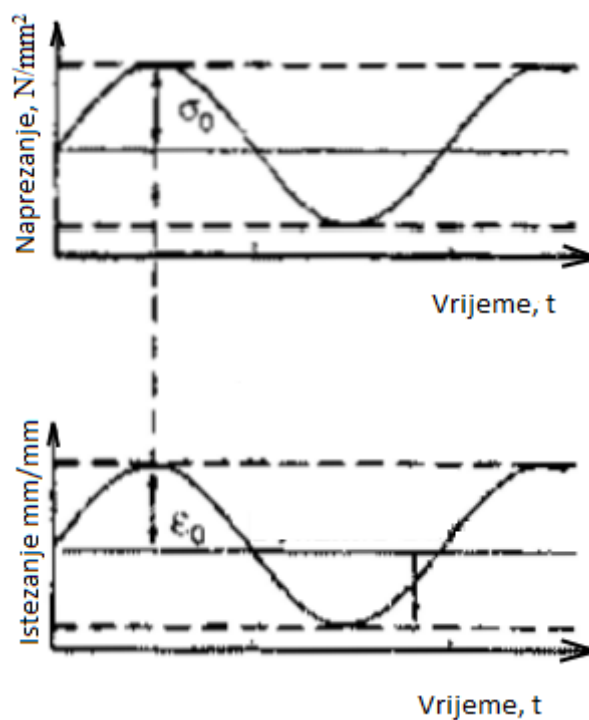
Mogu se razmatrati dva ekstrema ponašanja materijala, elastično i viskozno. Suma ekstrema daje krivulju deformacije nekog realnog materijala. Uzorak koji se ponaša po Hookeovom zakonu na promjenjivo naprezanje reagirat će elastično. Deformacija se u svakom trenutku može odrediti pomoću jednačbe:

$$\varepsilon(t) = E \sigma_0 \sin(\omega t),$$

gdje je $\varepsilon(t)$ deformacija u vremenu, E je modul elastičnosti, σ_0 maksimalna vrijednost amplitude naprezanja, ω frekvencija oscilirajućeg naprezanja i t je vrijeme. σ i ε su u linearnoj vezi s E tako da se jednačba može zapisati:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t),$$

gdje je ε_0 istezanje pri maksimalnoj vrijednosti naprezanja. Ovakva krivulja istezanja nema faznog pomaka u odnosu na krivulju opterećenja uzoraka, što znači da su naprezanje i istezanje u fazi (slika 11). Ovakvo ponašanje karakteristično je za idealno elastične materijale.



Slika 11. Odziv idealno elastičnog materijala [11]

Istezanje viskozne komponente može se izraziti kao viskoznost proporcionalna brzini istezanja, što je prva derivacija istezanja. Jednadžba viskoznog odziva može se zapisati kao:

$$\varepsilon(t) = \frac{\eta \cdot d \cdot d_0}{dt} = \eta \omega \sigma_0 \cos(\omega t)$$

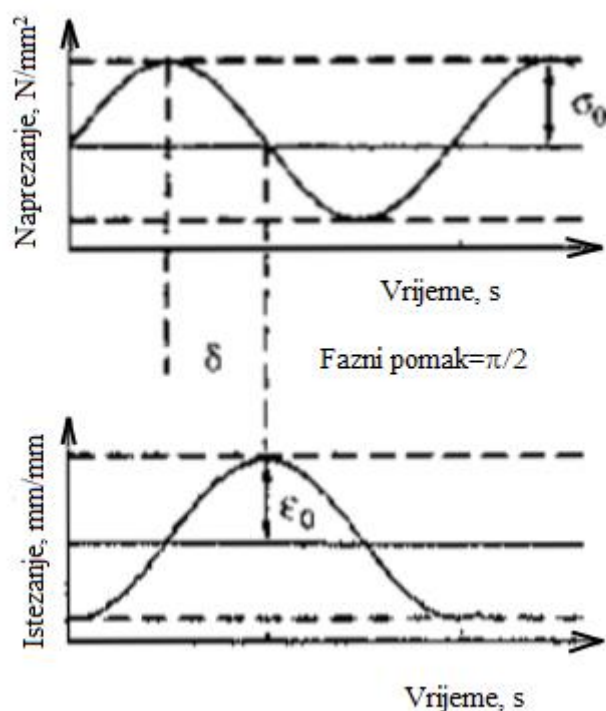
ili

$$\varepsilon(t) = \eta \omega \sigma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right),$$

gdje je η faktor viskoznosti. Također se izrazi mogu zapisati i kao:

$$\varepsilon(t) = \omega \varepsilon_0 \cos(\omega t) = \omega \varepsilon_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

Iz jednadžbe je vidljivo kako krivulje naprezanja i deformacije nisu u fazi. Odzivna krivulja istezanja kasni za krivuljom naprezanja za fazni kut $\delta = \pi/2$. Krivulje naprezanja i istezanja u ovisnosti o vremenu prikazane si na slici 12.



Slika 12. Odziv viskoznog materijala [11]

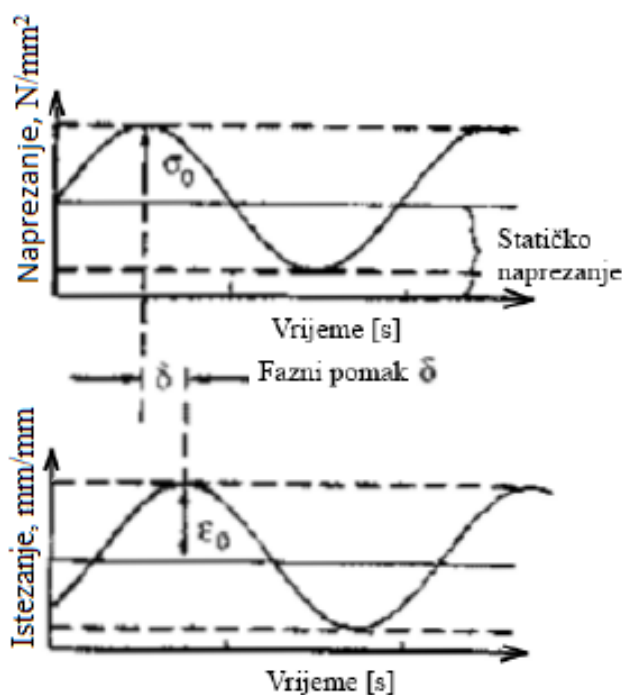
Zbrajanje krivulja ekstrema idealno elastičnog i viskoznog materijala dobije se krivulja odziva viskoelastičnog materijala. Kod viskoelastičnih materijala razlika između primijenjenog opterećenja i deformacije je kut δ , pa ga je iz toga razloga potrebno dodati u jednadžbu. Dodavanjem faznog kuta u jednadžbu, jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta),$$

odnosno,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta].$$

Odziv viskoelastičnog materijala je između odziva elastičnog i viskoznog materijala. Što je izraženija viskozna komponenta, uslijed unutrašnjeg trenja u materijalu bit će i fazni pomak (δ) veći. Krivulja odziva viskoelastičnog materijala prikazana je na slici 13.



Slika 13. Odziv viskoelastičnog materijala [11]

Jednadžba odziva viskoelastičnog materijala može se zapisati i u kompleksnom obliku kao zbroj viskozne i elastične komponente vektora. Elastična komponenta vektora može se zapisati kao:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \sin \delta,$$

dok se viskozna komponenta zapisuje kao:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \cos \delta$$

zbroj jednadžbi vektora viskozne i elastične komponente daje ukupno kompleksno istezanje:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''.$$

Na isti način se može zapisati i kompleksni modul elastičnosti:

$$E^* = E' + iE''.$$

Realna komponenta modula elastičnosti (E') jest modul pohrane te se može zapisati kao:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta$$

Imaginarna komponenta vektora predstavlja modul pohrane (E'') i odnosi se na izgubljenu energiju nastalu zbog gibanja molekula i unutarnjeg trenja te se može zapisati kao:

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta$$

Omjerom realne i imaginarne komponente modula elastičnosti može se dobiti faktor prigušenja ($\tan \delta$):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\eta''}{\eta'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

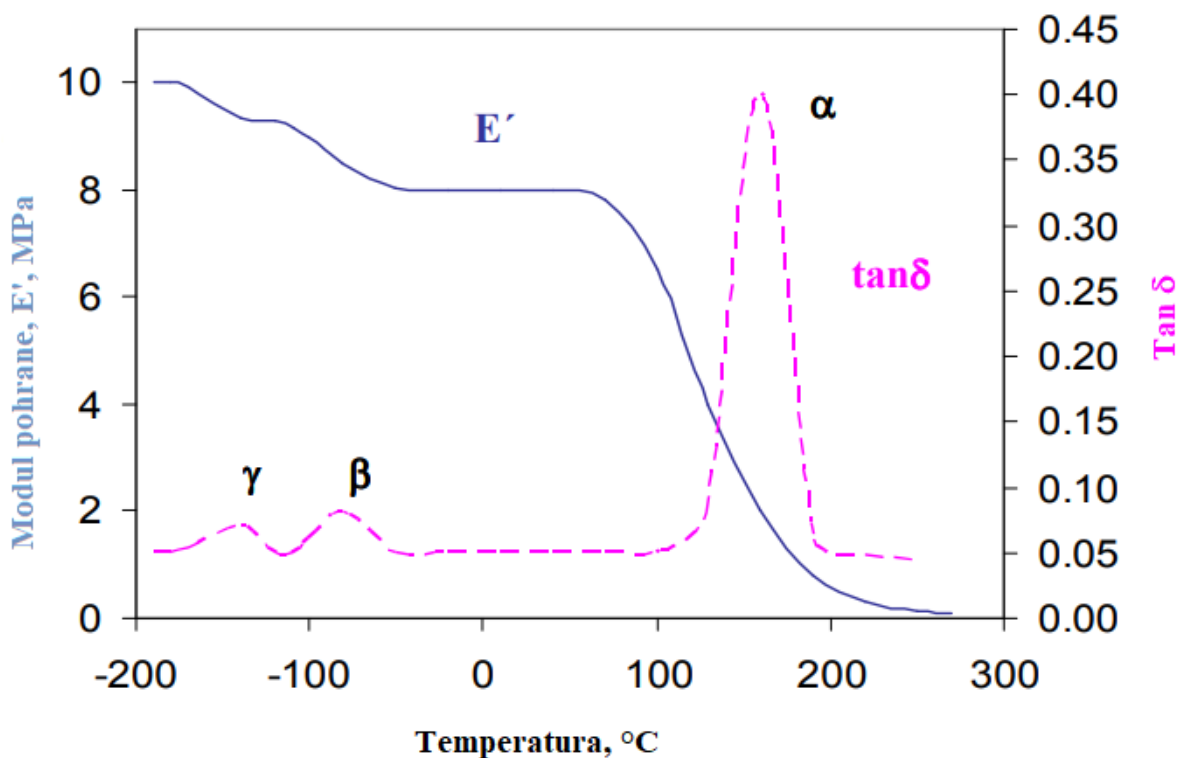
Faktor prigušenja predstavlja jednu od osnovnih veličina koja se mjeri DMA analizom i govori o tome koliko efektivno materijal gubi energiju zbog promjene konformacije njegovih molekula i njegovog unutarnjeg trenja [11].

Osim kompleksnog modula elastičnosti (E^*) važno je spomenuti i kompleksni modul smičnosti koji osim o kompleksnom modulu elastičnosti ovisi i o Poissonovom koeficijentu μ . Kompleksni modul smičnosti prikazuje se jednačbom:

$$G^* = \frac{E^*}{2(1 + \mu)}$$

5.2. Primarni i sekundarni relaksacijski procesi

Ponašanje modula pohrane (E') i faktora prigušenja ($\tan \delta$) u ovisnosti o temperaturi pri dinamičko-mehaničkoj analizi za amorfni polimer prikazano je na slici 14.

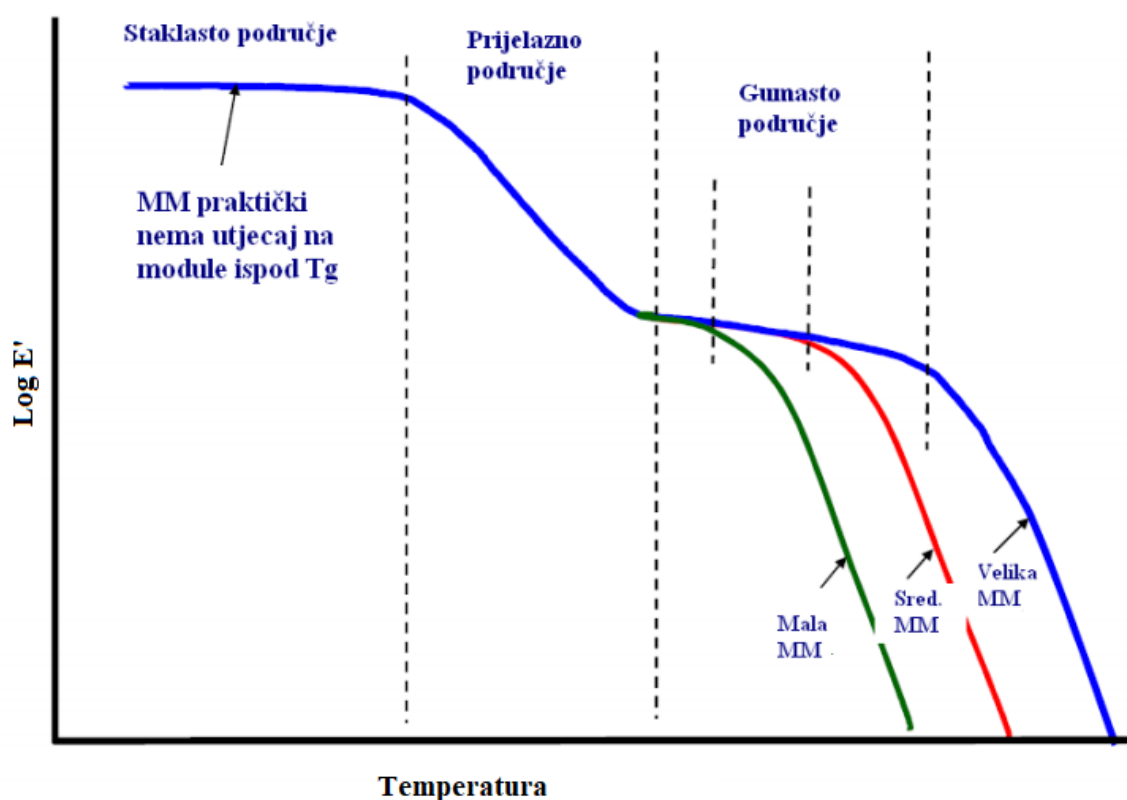


Slika 14. Modul pohrane i faktor prigušenja u ovisnosti o temperaturi [1]

Krivulja ($\tan \delta$) predstavlja relaksacijski spektar koji ima određeni broj vrhova različitih intenziteta. Relaksacijski proces je uspostavljanje ravnoteže unutar molekule u odnosu na promjenu u okolini. Svaki tip pokretanja molekula ima svoj relaksacijski proces. Na slici 14 mogu se uočiti tri relaksacije (α , β i γ). Polimeri mogu, ali i ne moraju imati sva tri relaksacijska

procesa. Najintenzivniji takav proces je α relaksacija, odnosno prijelaz iz staklastog u gumasto stanje. Takav relaksacijski proces zabilježen je najvećim vrhom na krivulji $\tan \delta$ i kod njega se modul elastičnosti smanjuje za nekoliko redova veličine. Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje često se naziva staklište, a često se temperatura na vrhu maksimuma krivulje naziva T_g (temperatura staklastog prijelaza). Kod staklastog prijelaza gibaju se cijeli segmenti molekula. Staklište predstavlja najvažniji parametar kod karakterizacije amorfni polimera.

Polimeri jednakog kemijskog sastava ne moraju nužno imati jednake temperature staklastog prijelaza. Osim o strukturi polimera, temperatura T_g ovisi i o molekulskoj masi i uvjetima dinamičkog ispitivanja. Točna temperatura staklišta mogla bi se odrediti da dinamičko ispitivanje traje beskonačno dugo, što u praksi nije moguće postići. Osim na temperaturu T_g , molekulska masa utječe i na cjeloviti izgled deformacijske krivulje kao i na ponašanje modula pohrane pri porastu temperature (slika 15).



Slika 15. Utjecaj molekulske mase na modul pohrane [15]

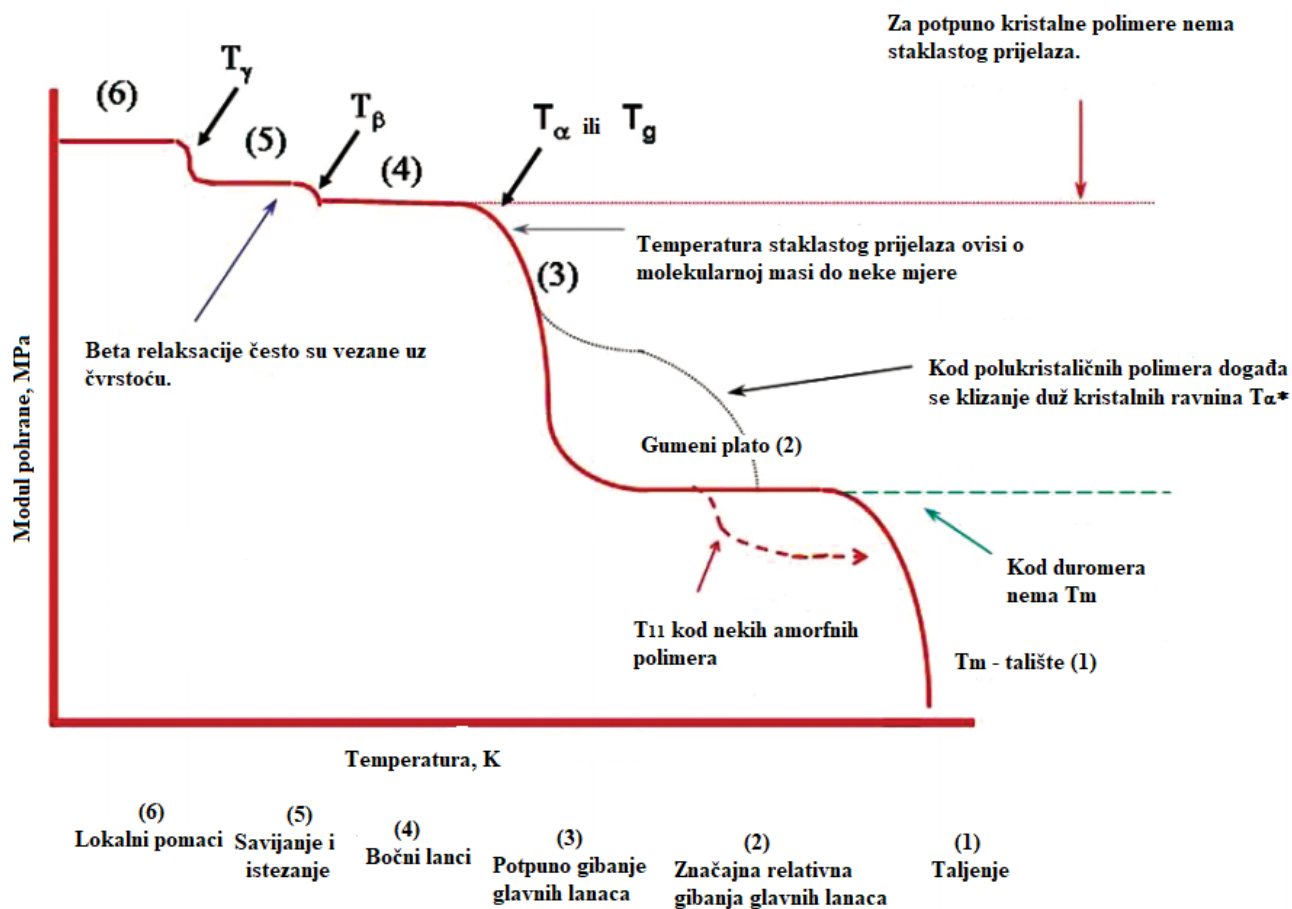
Potpuno kristalni polimeri, bez udjela amorfne faze, nemaju izražen staklasti prijelaz. Kod svih polimera koji sadrže barem dio amorfne faze javit će se staklasti prijelaz, odnosno α relaksacija. Kod staklastog prijelaza dolazi do međusobnih pomaka primarnih lanaca makromolekula, te je takav relaksacijski proces povezan s pokretanjem cijelog sustava što rezultira najvišim vrhom na krivulji. Osim staklastog prijelaza postoje i druge relaksacije koje se često nazivaju sekundarni relaksacijski prijelazi. Sekundarni relaksacijski prijelazi odnose se na manje pomake osnovnih lanaca ili na gibanja bočnih skupina. Kao takvi nisu vezani za cijeli sustav tako da će i vrh na krivulji biti puno manje izražen nego kod staklastog prijelaza.

β prijelaz je kod većine polimera povezan s relaksacijskim procesima u amorfnoj fazi ili transformacijama u kristalnoj fazi. On je obično povezan s gibanjima bočnih skupina glavnog lanca ili gibanjima kratkih segmenata glavnog lanca. Intenzitet β vrha je znatno manji od intenziteta α vrha. Kod amorfni polimera β vrh se može pojaviti kao rame na α vrhu [11].

Kod nekih polimera, pogotovo onih s većom udarnom žilavošću, može doći do γ relaksacijskog prijelaza. γ relaksacija javlja se u temperaturnom području ispod temperature β relaksacije. γ relaksacijski prijelaz je zapravo gibanje na mikrorazini (gibanje između veza pojedinih molekula). Za njegovu aktivaciju potrebna je relativno mala energija, te se stoga odvija pri niskoj temperaturi. Veličina ovog gibanja relativno je mala.

Pri niskim temperaturama polimeri pokazuju veliku krhkost. U tom području molekule su gusto slagane pa je zbog toga slobodni volumen najmanji. Iz tog razloga pri niskim temperaturama nema previše prostora za promjenu konformacije i relativna gibanja makromolekula. Što je viša temperatura, veći segmenti će sudjelovati u relaksacijskim procesima. Porastom temperature dolazi do povećanja slobodnog volumena što dovodi do određenog rastezanja i savijanja makromolekula. Ova pojava je poznata kao γ relaksacija i na slici 16 označeno je kako T_γ . Kod nekih hidrofilnih polimera γ relaksacija nastaje zbog prisustva vlage u polimeru [11]. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do β relaksacije označene temperaturom T_β (slika 16). Često je teško definirati uzroke β relaksacije [11]. Njena pojava najčešće je uzrok gibanja bočnih skupina. Daljnjim zagrijavanjem polimer prolazi kroz staklasti prijelaz u temperaturnom intervalu u blizini T_g . Kao što je već spomenuto, T_g je obično izražen samo kod amorfni ili kristalasti

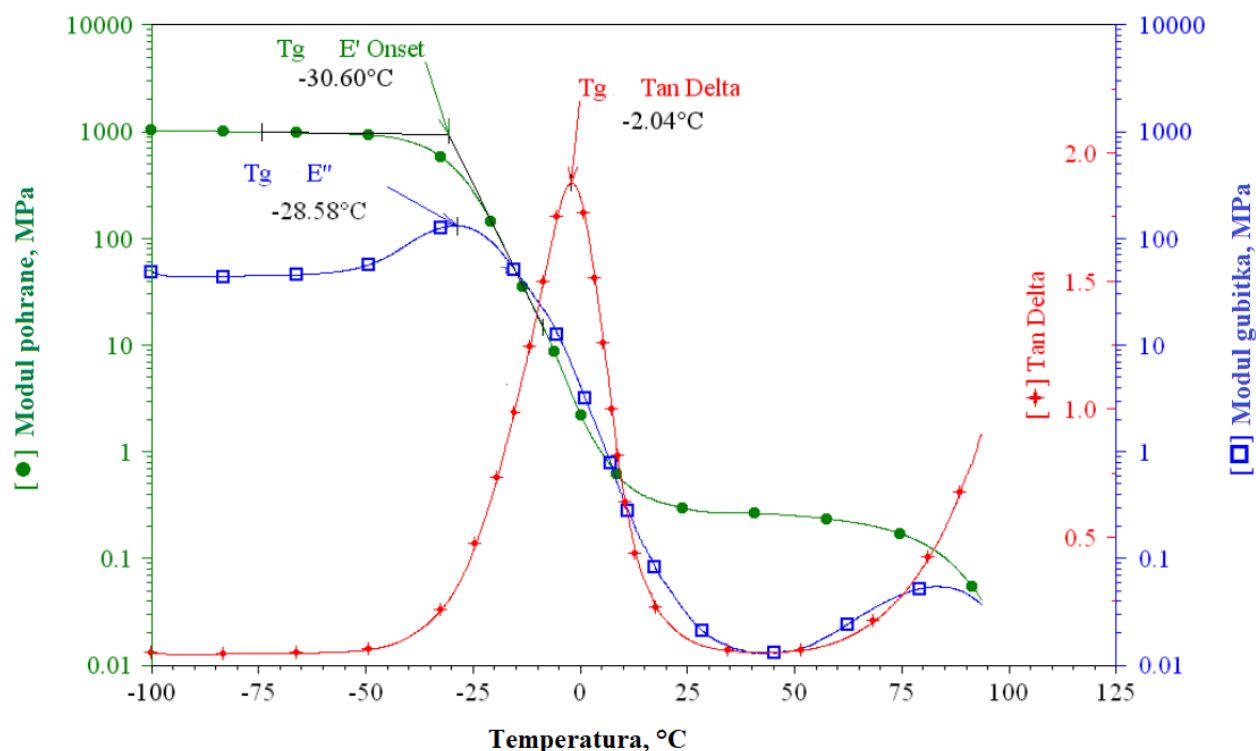
polimera. Daljnjim zagrijavanjem kod nekih polimera doći će do α' relaksacija pri temperaturama $T_{\alpha'}$ i T_{II} (slika 16). α' relaksacije pojavljuju se kod kristalastih ili kristalnih polimera i predstavljaju klizanje kristala, jednih o druge. T_{II} je posljedica gibanja segmenata u amorfnoj fazi što dovodi do pada viskoznosti. α' relaksacije još uvijek nisu prihvaćene od cijele znanstvene zajednice i za sada su još uvijek predmet rasprave [16]. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do taljenja pri temperaturi tališta (T_m).



Slika 16. Krivulja ovisnosti modula pohrane o temperaturi s relaksacijskim procesima [17]

5.3. Određivanje temperature staklišta

Jedna od osnovnih pojava koja se proučava dinamičko-mehaničkom analizom jest temperaturni interval prijelaza iz staklastog u gumasto stanje, odnosno temperatura staklišta. Temperatura staklišta može se odrediti pomoću tri viskoelastična parametra: faktora prigušenja ($\tan\delta$), modula gubitka (E'') i modula pohrane (E') [18]. Na slici 17 prikazani su viskoelastični parametri s pripadnim temperaturama staklišta (T_g).



Slika 17. Određivanje temperature staklastog prijelaza [18]

U literaturi, najčešći način određivanja staklastog prijelaza je pomoću krivulje faktora prigušenja ($\tan \delta$). Pri tome dogovorno se temperatura staklišta (T_g) može odrediti kao maksimum krivulje (slika 17). Često se iz dijagrama $\tan \delta$ vs. temperatura kao staklište definira početak relaksacijskog procesa, što približno odgovara temperaturi pri kojoj počinju propadati mehanička svojstva

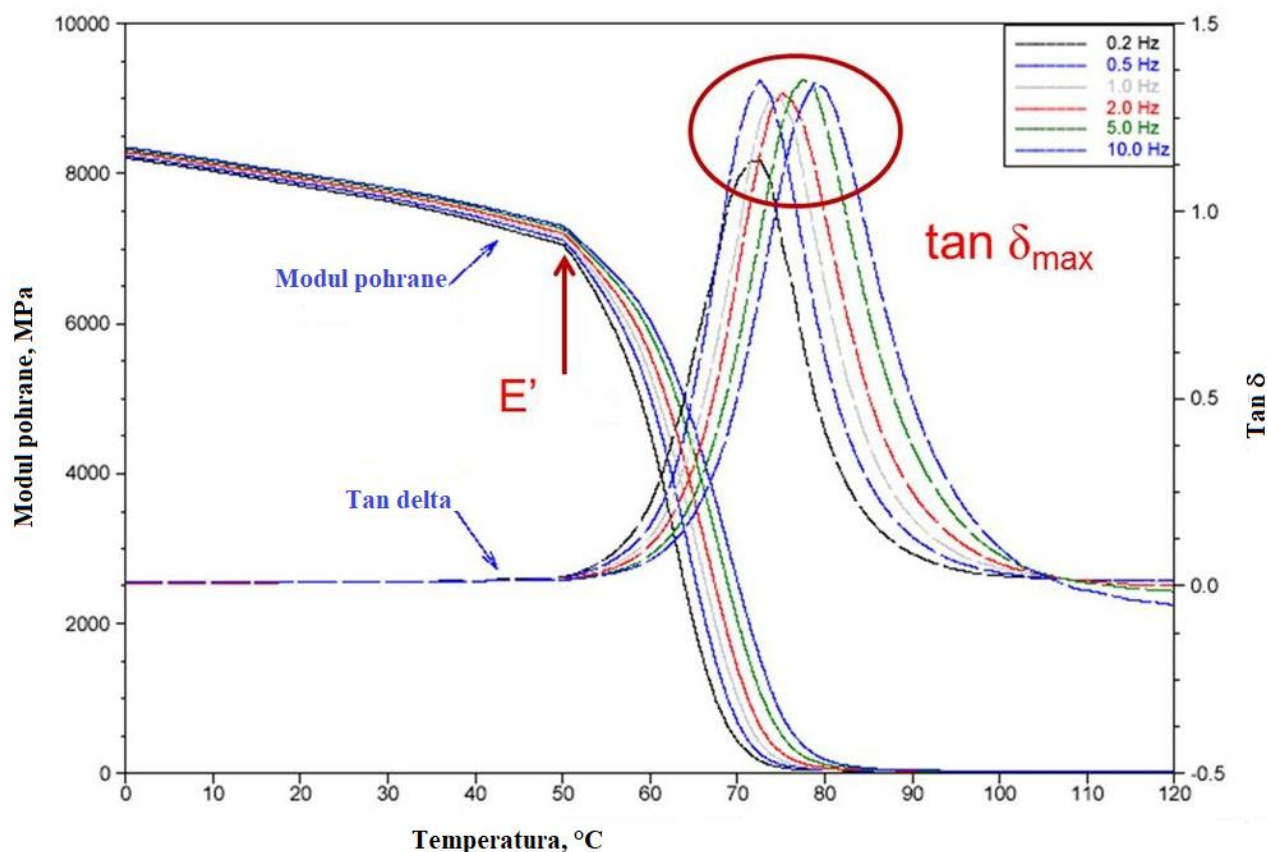
Temperatura staklišta još se može odrediti pomoću krivulje modula gubitka (E''). Slično kao kod krivulje prigušenja, maksimum krivulje modula gubitka predstavlja temperaturu staklišta.

Treći način određivanja temperature staklastog prijelaza je pomoću krivulje modula pohrane (E'). U ovom slučaju temperatura staklišta (T_g) može se odrediti kao sjecište tangenti (slika 17) ili kao točka infleksije koja odgovara maksimumu krivulje E'' .

Temperature staklišta značajno se razlikuju s obzirom na metodu određivanja, što se da vidjeti na slici 17. Iz tog razloga vrlo je važno napomenuti pomoću koje metode i na koji način je

određena temperatura staklišta. S obzirom na to da staklište nije ravnotežni prijelaz, nije karakteristična temperatura sustava već ovisi o eksperimentalnim uvjetima (brzini zagrijavanja i frekvenciji mjerenja) i toplinskoj povijesti uzorka, ispitivanja se moraju raditi u jednakim uvjetima kako bi rezultati mjerenja bili usporedivi [7]. Za staklasti prijelaz može se reći da je kinetički, a ne termodinamički.

5.4. Utjecaj frekvencije na dinamičko-mehanički spektar



Slika 18. Utjecaj frekvencije na mehanički spektar [19]

Viskoelastični odziv pri dinamičko mehaničkoj analizi ovisi o temperaturi i o frekvenciji. Uobičajeno je da se jedna vrijednost drži konstantnom, dok se druga varira. Pri DMA analizi zbog izvedbe opreme mjerenje se provodi pri konstantnoj frekvenciji na određenom temperaturnom intervalu.

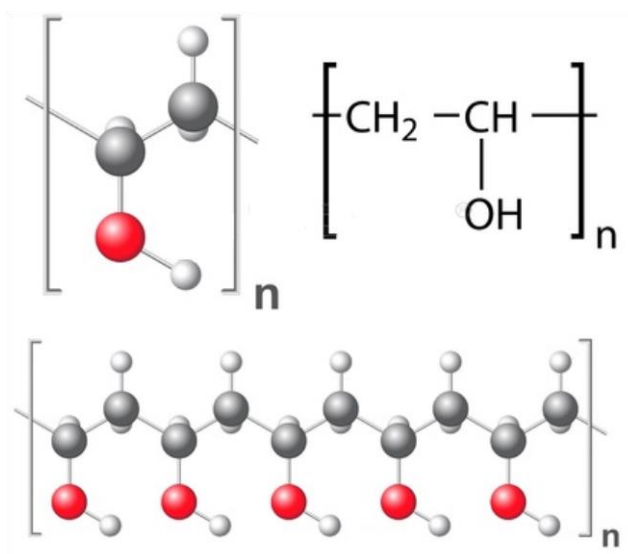
Pri niskoj temperaturi odziv na djelovanje dinamičke sile je pretežno elastičan (reverzibilan), dok je pri visokim temperaturama odziv viskozan (ireverzibilan). Nasuprot tome pri ekstremno niskim frekvencijama viskoelastičan materijal će imati viskozni odziv, doći će do puzanja. Pri

visokim frekvencijama materijal nema dovoljno vremena za premještanje molekula, odnosno za relaksaciju, i ponaša se pretežno elastično. Stoga se može očekivati da krutost viskoelastičnog materijala raste s povećanjem frekvencije. Da bi efekt bio vidljiviji potrebno je mijenjati frekvenciju za nekoliko redova veličine. Modul elastičnosti mjera je za krutost materijala. Moduli pohrane koji reprezentiraju elastični odziv za različite iznose frekvencija prikazani su na slici 18. Porast frekvencije dovodi do pomaka prijelaza iz staklastog u gumasto stanje u više temperature. Modul pohrane će iz tog razloga pri višim frekvencijama početi kasnije padati, odnosno dinamički opterećen materijal će pri višim temperaturama zadržati veću krutost. Položaj krivulje $\tan \delta$ će se u skladu s tim s porastom frekvencije pomaknuti u više temperature.

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Poli(vinil-alkohol)

Poli(vinil-alkohol) je sintetski polimer bez boje, okusa i mirisa. Najčešće se označava kraticom PVA, a u literaturi je moguće pronaći i oznaku PVOH [20]. Kemijska struktura PVA prikazana je na slici 19.



Slika 19. Kemijska struktura PVA polimera [20]

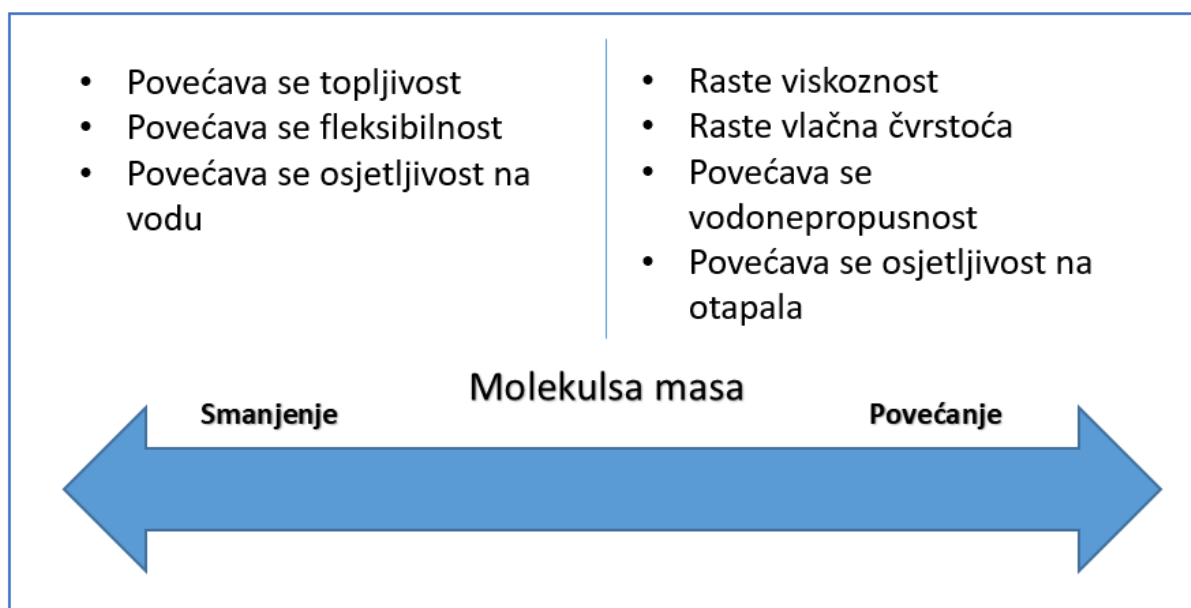
PVA je topljiv u vodi, djelomično topljiv u alkoholu, dok je netopljiv u drugim organskim otapalima [20]. PVA je najzastupljeniji vodotopljivi polimer. Dobiva se hidrolizom PVAc-a. Posjeduje dobra barijerna svojstva (O_2 , CO_2), visoku rasteznu čvrstoću i fleksibilnost. PVA je biorazgradljiv, biokompatibilan i netoksičan polimer. Također je stabilan i kemijski inertan, te je otporan na masti i ulja. Posebno je pogodan za izradu filmova i folija. U čvrstom stanju PVA može otopiti molekule vode koje se vežu za OH skupine. Molekule vode koje se smještaju u slobodan volumen između makromolekula utječu na bubrenje materijala, odnosno imaju efekt kao omekšavalo.

Osnovna svojstva PVA prikazana su u tablici 2.

Tablica 2. Svojstva PVA [22]

Kemijska formula	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$
Boja	bijela
Gustoća	1,19-1,31 g/cm ³
PH	5,0-7,0
Talište	230 °C

Molekulska masa i postotak hidroliziranosti značajno utječu na svojstva PVA. Na slici 20 prikazano je kako molekulska masa utječe na svojstva PVA.



Slika 20. Utjecaj molekulske mase na svojstva PVA [22]

6.1.1. Primjena Poli(vinil-alkohola)

Zbog svojih svojstava PVA je našao primjenu u mnogim industrijama. Najčešće se koristi u medicinskoj, farmaceutskoj, tekstilnoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji.

Zbog biorazgradljivosti, biokompatibilnosti i netoksičnosti PVA se koristi u farmaceutskoj industriji kao pomoćna tvar koja utječe na oblikovanje i djelovanje farmaceutskih pripravaka te kao ambalaža za pakiranje pripravaka [23]. Na slici 21 prikazan je farmaceutski proizvod koji sadrži PVA.



Slika 21. Farmaceutski proizvod koji sadrži PVA [24]

Također se PVA dodaje kao dodatak kod proizvodnje kontaktnih leća za oči. PVA je ugrađen u matricu kontaktne leće te služi kao ovlaživač tako da se postepeno otpušta prilikom svakog treptaja kako bi nošenje bilo što ugodnije [25]. Kontaktna leća koja sadrži PVA prikazana je na slici 22.



Slika 22. Kontaktna leća koja sadrži PVA [25]

Osim u medicini i farmaceutskoj industriji, PVA se koristi za proizvodnju zaštitnih rukavica. PVA rukavice pružaju dobru zaštitu od organskih otapala. Uz to pružaju izvrsnu otpornost na sunčevu svjetlost i zračenje. Nedostatak takvih rukavica je loša otpornost na kiseline, lužine i alkohol [26]. Rukavice izrađene od PVA prikazane su na slici 23.



Slika 23. Zaštitne rukavice od PVA [27]

2014. godine PVA se počeo koristiti u obliku vodotopljivog filma pri proizvodnji kapsula za strojno pranje rublja. Pri temperaturi od 65 °C PVA film se otapa u vodi što omogućuje rastvaranje sredstva za pranje rublja. PVA film se potpuno otopi u vodi i uz to je biorazgradljiv te ne predstavlja nikakvu opasnost za okoliš [28]. PVA kapsula za strojno pranje rublja prikazana je na slici 24.



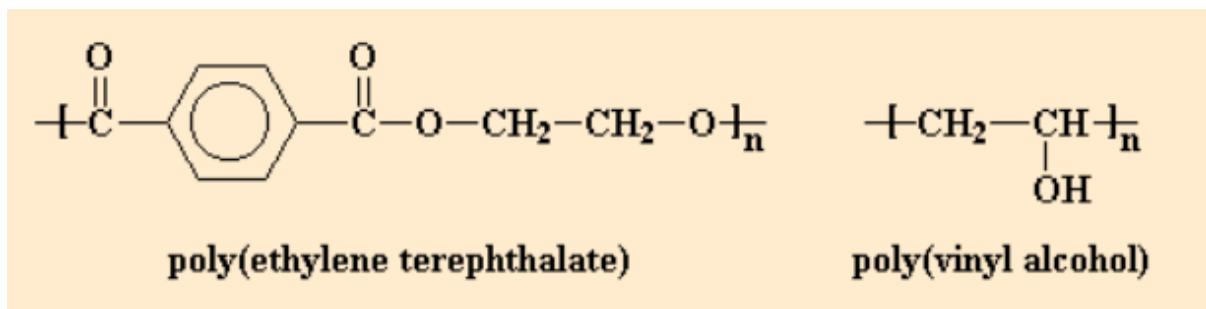
Slika 24. PVA kapsule za strojno pranje rublja [28]

U prehrambenoj industriji PVA se upotrebljava pri izradi filmova i folija za pakiranje hrane. Filmovi i folije s dodatkom PVA imaju poboljšana barijerna svojstva. PVA film je proziran, pri izgaranju ne ispušta otrovne plinove te je u potpunosti biorazgradljiv i netoksičan. PVA folija prikazana je na slici 25.



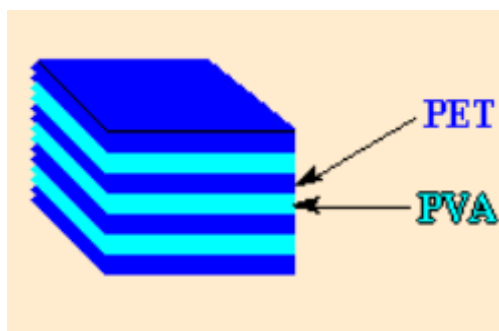
Slika 25. PVA folija [29]

Već spomenuta izvrsna barijerna svojstva i netoksičnost omogućila su primjenu PVA u prehrambenoj industriji. PVA se najčešće koristi u kombinaciji s PET (poli(etilen-tereftalat)) kod proizvodnje ambalaže za piće. Na slici 26 prikazane su kemijske strukture PET-a i PVA.



Slika 26. Kemijska struktura PET-a i PVA [30]

PET polimernoj boci daje krutost, a CO_2 će sporije difundirati kroz PVA [30]. Najveća prednost PVA sloja kod PET boce je ta da će gazirani napitak duže trajati. PVA i PET su slagani u slojeve koji se nazivaju lamele. Lamelarna morfologija PET i PVA prikazana je na slici 27.

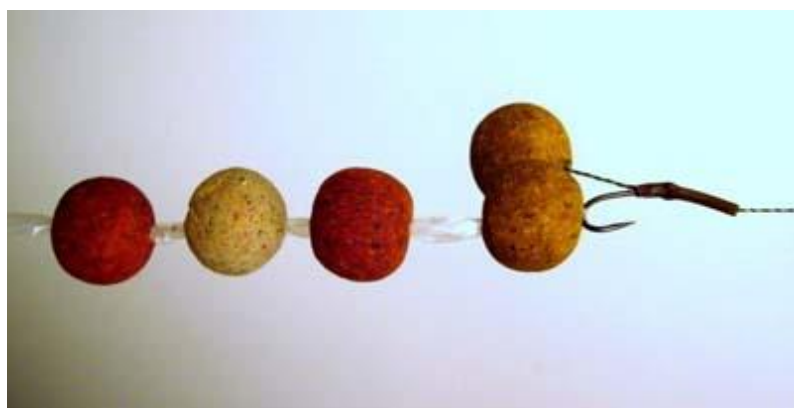


Slika 27. Lamelarna morfologija PET i PVA [30]

Jako zanimljivo područje primjene PVA je kod riječnog ribolova. PVA služi za izradu mrežica, vrećica, traka i niti koje se koriste kao pomagalo za prihranu riba, posebno šarana. PVA je lako topljiv u vodi, a ribolovci ga koriste kako bi grupirali manju količinu prihrane oko mamca. Na otapanje PVA značajno utječe temperatura vode [31]. Iz tog razloga koriste se materijali različitih molekulskih masa kako bi se moglo kontrolirati otapanje materijala pri različitoj temperaturi vode. Oprema za ribolov izrađena od PVA prikazana je na slikama 28, 29 i 30.



Slika 28. PVA vrećica [31]



Slika 29. PVA traka [31]

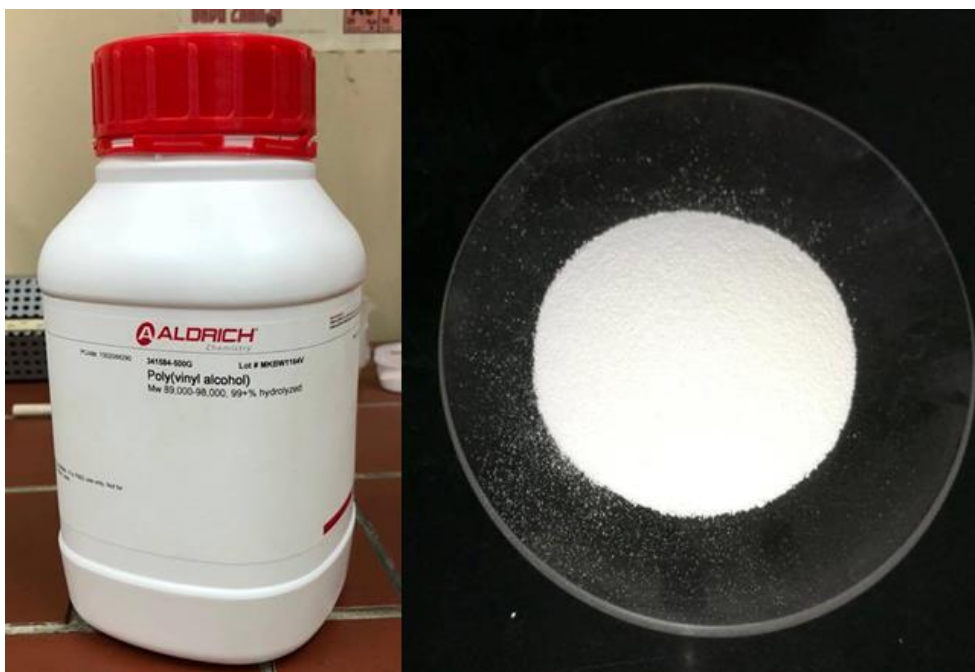


Slika 30. PVA mrežica [31]

PVA uvelike pomaže u prihrani i kvalitetnom plasiranju i prezentaciji lovnog mamca. Negativne strane ove vrste ribolova su visoka cijena i otežano korištenje u kišnim uvjetima zbog prevelike osjetljivosti materijala na vodu [31].

6.2. Priprema folija i izrezivanje uzoraka

Priprema folija napravljena je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Za pripremu folija koristio se poli(vinil-alkohol) proizvođača Sigma-Aldrich u obliku praha (slika 31). Molekulska masa praha je između 89 000-98 000. Prah je 99% hidroliziran što znači da posjeduje bolja mehanička svojstva i bolju topljivost u vodi.



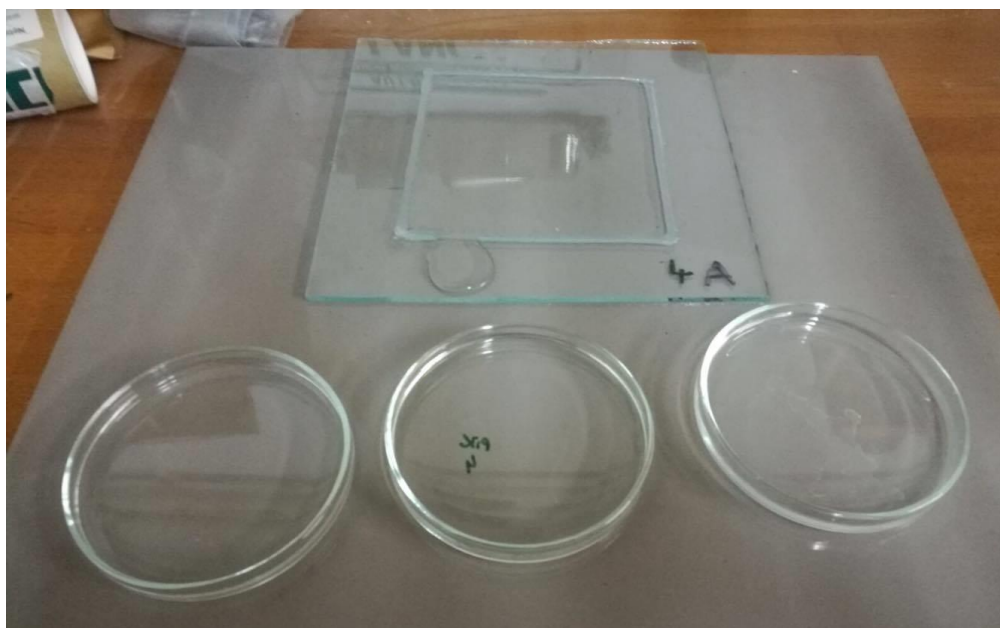
Slika 31. Poli(vinil-alkohol) proizvođača Sigma-Aldrich

Postupak izrade folija započinje pripremom otopine koja će se izliti u staklene kalupe. Polimerni prah je otopljen u vodi uz višesatno miješanje pomoću magnetske miješalice pri temperaturi od 80 °C. Otopinu sačinjava 5 g polimernog praha i 95 ml vode. Postupak miješanja polimerne otopine na magnetnoj miješalici prikazan je na slici 32.



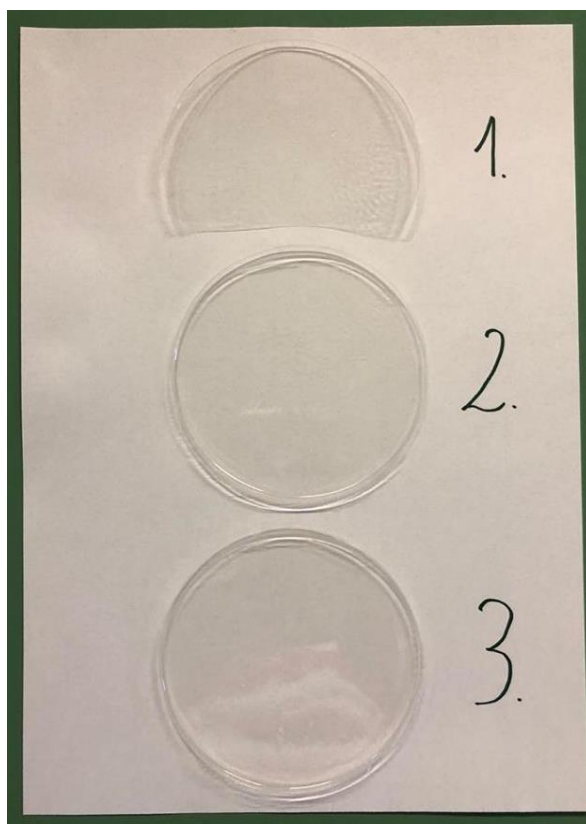
Slika 32. Miješanje pomoću magnetske miješalice

Nakon višesatnog miješanja pri temperaturi od 80 °C na uređaju je isključen grijač te se miješanje nastavilo do hlađenja na sobnu temperaturu. Zatim se polimerna otopina izlila u staklane kalupe (slika 33).



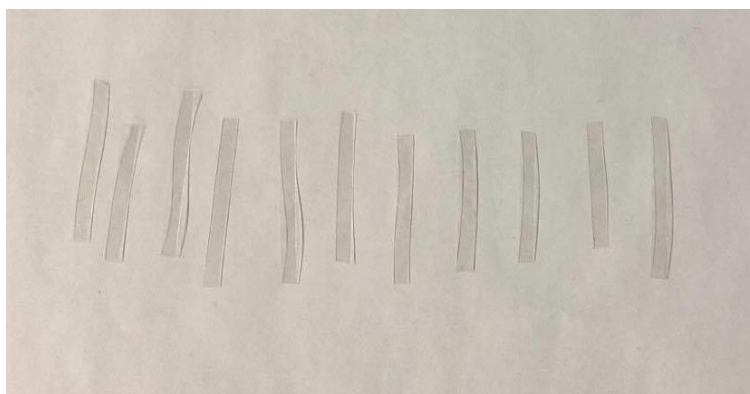
Slika 33. Stakleni kalupi nakon izlivanja polimerne otopine

Nakon sušenja i vađenja iz kalupa folije su poprimile oblik prikazana na slici 34.



Slika 34. Folije nakon sušenja i vađenja iz kalupa

Iz folija su izrezani ispitni uzorci pravokutnog oblika. Izrezani su na dimenziju prilagođenu DMA uređaju. Debljina folija iznosi 0,100 mm. Ispitne folije nakon izrezivanja prikazane su na slici 35.



Slika 35. Ispitne folije nakon izrezivanja

Radi smanjenja utjecaja vlage na ponašanje hidrofilnog PVA, folije su skladištene u peći pri temperaturi od 50 °C (slika 36).



Slika 36. Peć za skladištenje uzoraka

Debljina folija izmjerena je pomoću uređaja Veb Werkstoffpruefmaschinen proizvedenog u Leipzigu 1961. godine. Rezolucija uređaja iznosi 0,01 mm. Uređaj za mjerenje debljine prikazan je na slici 37.



Slika 37. Uređaj za mjerenje debljine folija

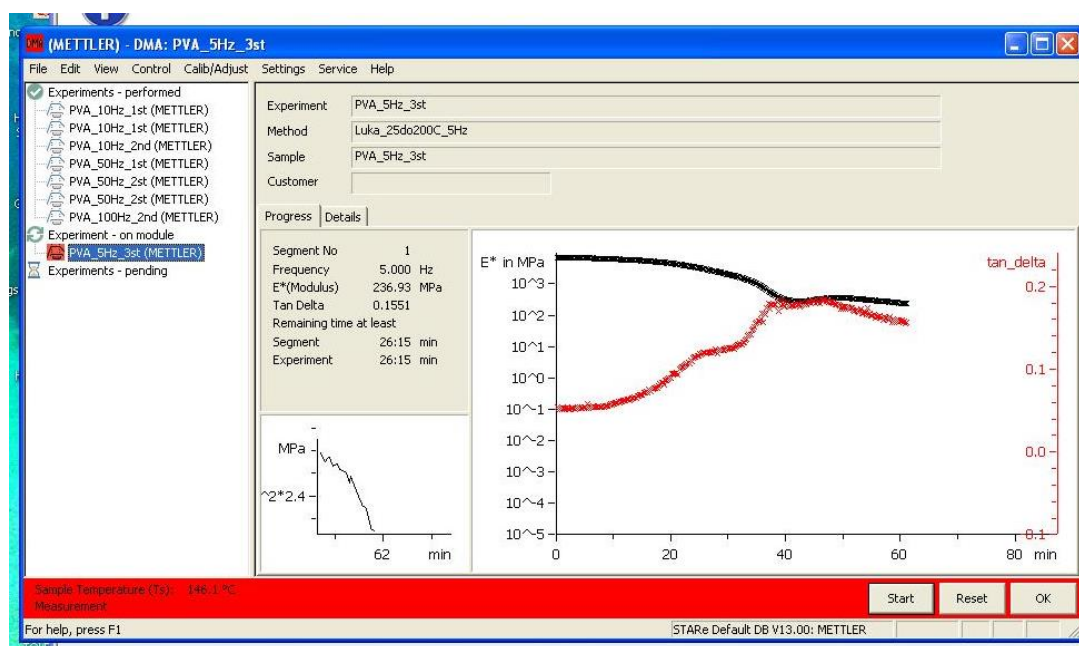
6.3. Dinamičko-mehanička analiza folija

Ispitivanje folija provedeno je u prostorijama laboratorija za polimere i kompozite na DMA uređaju Triton Technology (Mettler-Toledo AG) proizvedenog 2011. godine. Uređaj s pripadajućom opremom prikazan je na slici 38.



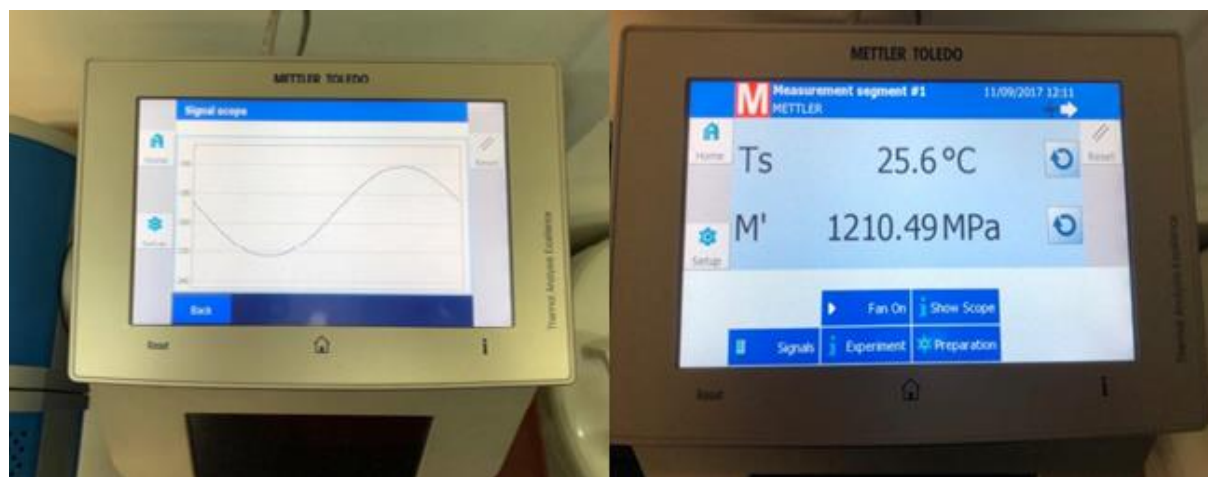
Slika 38. Uređaj za dinamičko-mehaničku analizu

Uređaj ima mogućnost ispitivanja u temperaturnom području od $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ispitivanje pri niskim temperaturama postiže se pomoću ukapljenog dušika koji je spojen na glavu uređaja, dok se kod zagrijavanja koristi električni grijač s PID regulacijom temperature. Moguće je ispitivati uzorke u frekvencijskom području od $0,001\text{ Hz}$ do 1000 Hz s minimalnim pomakom od $0,001\text{ Hz}$. Uređaj je spojen s računalom koji pomoću računalnog programa kontinuirano bilježi rezultate mjerenja u realnom vremenu. Tijekom ispitivanja moguće je pratiti kretanja kompleksnog modula elastičnosti (E^*) i faktora prigušenja ($\tan\delta$) u ovisnosti o vremenu (slika 39).



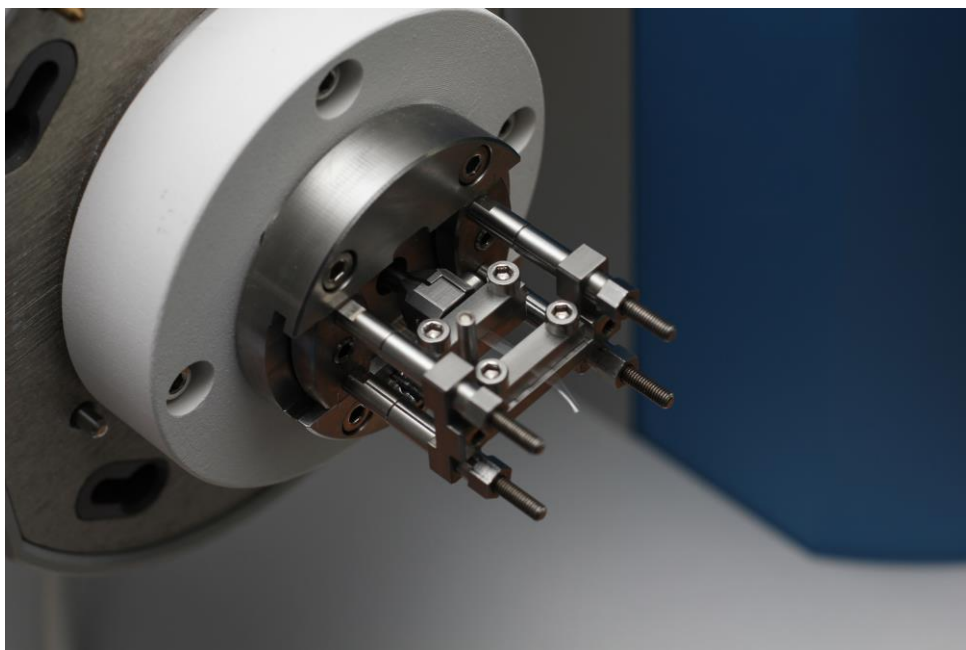
Slika 39. Prikaz na upravljačkom programu tijekom mjerenja

Uređaj ima upravljački modul na kojem se u svakom trenutku može pratiti krivulja dinamičkog opterećenja, trenutna temperatura ispitivanja i kompleksni modul elastičnosti (slika 40).



Slika 40. Upravljački modul uređaja za DMA

Ispitni uzorak se postavlja između pomične i nepomične čeljusti (slika 41). Za potrebe ispitivanja razmak između čeljusti iznosio je 8,3 mm.



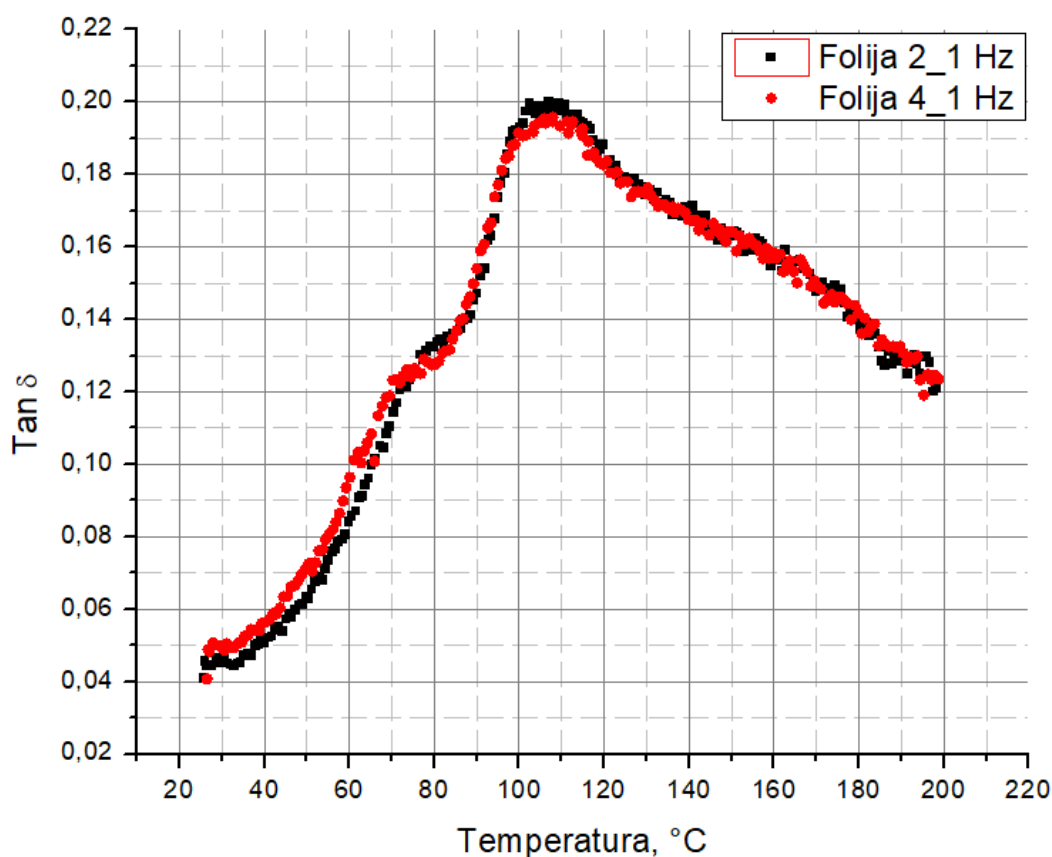
Slika 41. Ispitna folija između pomične i nepomične čeljusti [32]

Ispitivanja su provedena na folijama pri rasteznom sinusoidalnom dinamičkom opterećenju amplitude $5\text{ }\mu\text{m}$. Ispitivanje je provedeno na više folija gdje se pratilo ponašanje materijala pri različitim frekvencijama. Za svako ispitivanje u uređaj se postavila određena frekvencija, te su unesene dimenzije epruveta. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Brzina zagrijavanja je linearno rasla po 2 K/min , a frekvencija je bila konstantna tijekom ispitivanja. Folije su ispitane pri frekvencijama od 1 Hz , 10 Hz , 50 Hz i 100 Hz .

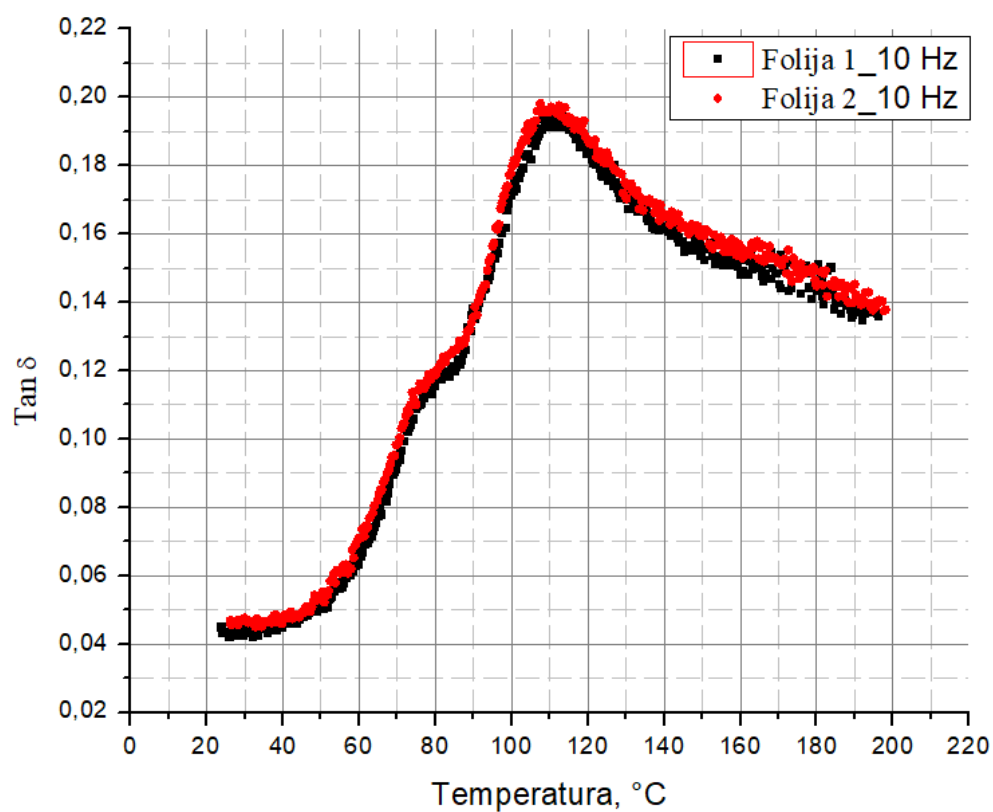
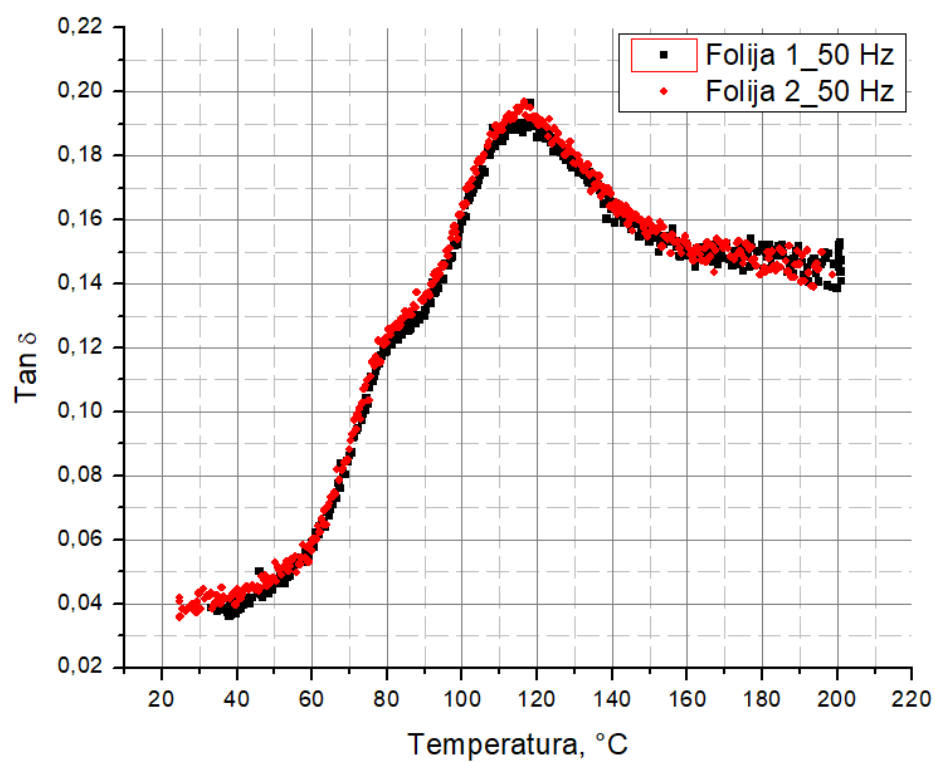
Ispitivanjem su izmjerene vrijednosti modula pohrane (E'), modula gubitka (E'') i faktora prigušenja ($\tan\delta$) u ovisnosti o temperaturi ispitivanja. Pomoću izmjerenih podataka konstruirani su karakteristični dijagrami pomoću kojih će se analizirati rezultati.

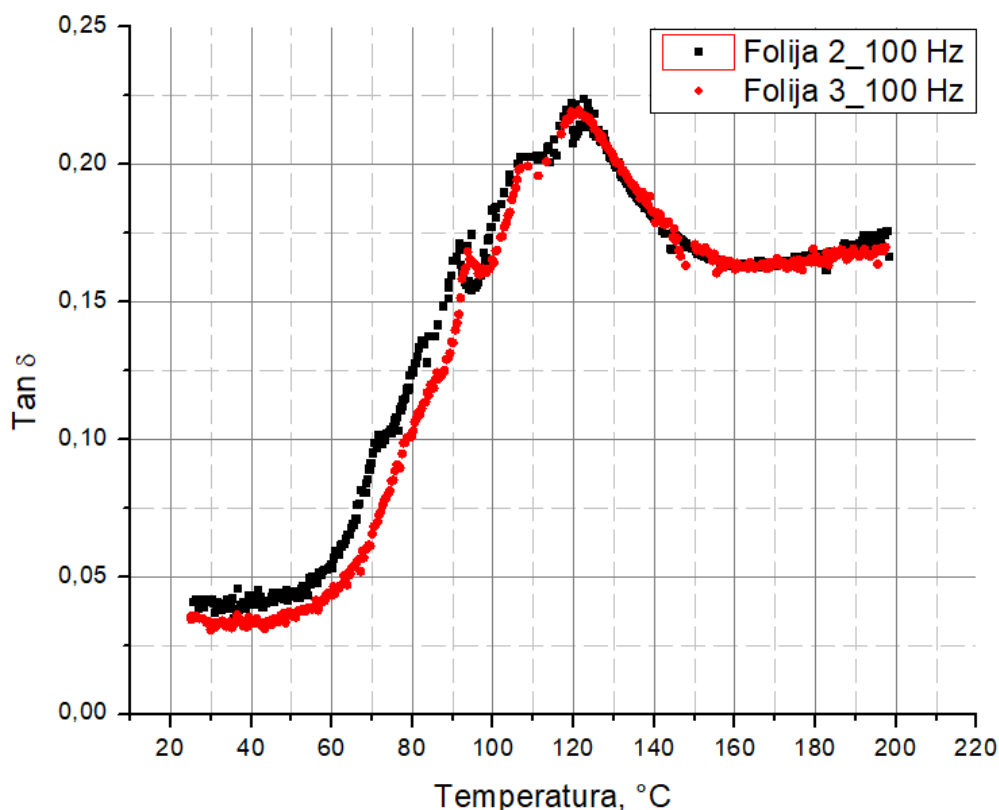
7. ANALIZA REZULTATA

Ispitivanja su provedena na ukupno 16 folija. Širine folija su izmjerene pomičnim mjerilom. Zbog fleksibilnosti folija i nesavršenosti pri rezanju, izmjere dobivene na ovaj način mogu imati grešku i do nekoliko stotina mikrometara. U sklopu ovog rada nije napravljena analiza distribucije debljine po foliji, niti analiza ekstrema (minimuma i maksimuma) u debljini. Za svaku frekvenciju provelo se više ispitivanja (najčešće 4) kako bi se postigla ponovljivost rezultata i smanjila mogućnost pogreške. Na slikama 42, 43, 44 i 45 prikazane su krivulje faktora prigušenja ($\tan \delta$) u ovisnosti o temperaturi za frekvencije različite frekvencije. Iz slika se može vidjeti kako se ponovljenim mjerenjima uspjela postići ponovljivost rezultata.



Slika 42. Ponovljivost ispitivanja $\tan \delta$ frekvencijom 1 Hz

Slika 43. Ponovljivost ispitivanja tan δ frekvencijom 10 HzSlika 44. Ponovljivost ispitivanja tan δ frekvencijom 50 Hz



Slika 45. Ponovljivost ispitivanja $\tan \delta$ frekvencijom 100 Hz

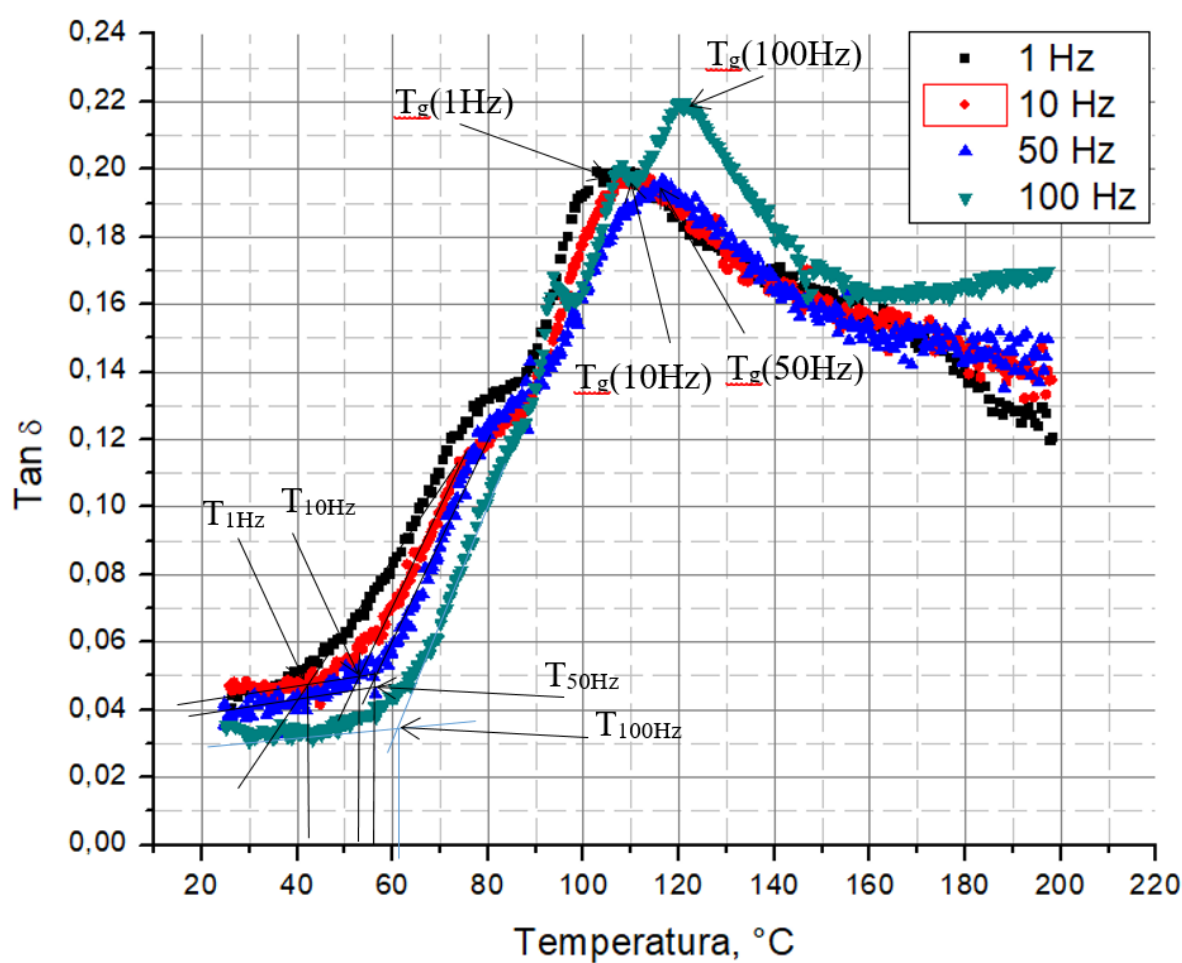
Ispitivanje PVA folija započinje na sobnoj temperaturi pri kojoj je materijal u staklastom stanju. Na početku ispitivanja faktor prigušenja ima najnižu vrijednost. Porastom temperature ispitivanja dolazi do porasta faktora prigušenja koji dostiže svoj maksimum u blizini staklišta, odnosno prelaska iz staklastog u gumasto stanje. Relaksacija u blizini staklišta vezana je uz kooperacijsko gibanje cijelih segmenata sustava i rezultira najvišim vrhom (α maksimumom). α maksimum ujedno predstavlja primarnu relaksaciju koja se često naziva α relaksacija. Kod ispitivanja dinamičkom silom frekvencijama od 1 Hz, 10 Hz i 50 Hz osim α relaksacije javljaju se β relaksacije pri temperaturi od približno 80 $^{\circ}\text{C}$. β relaksacija pripisuje se kretanjima bočnih skupina polimernog lanca (osciliranje u ravnini ili uvijanje). Vrijednost faktora prigušenja u blizini staklastog prijelaza za folija ispitivane frekvencijom 1 Hz, 10 Hz i 50 Hz je približno jednaka. To znači da će u ovom frekvencijskom području materijal imati približno jednaku vršnu sposobnost prigušenja mehaničkih vibracija, međutim položaj relaksacijskog vrha se mijenja u ovisnosti o frekvenciji.

Kod ispitivanja folija pri frekvenciji od 100 Hz ponašanje krivulje prigušenja značajnije se razlikuje od preostalih ispitivanja. Umjesto β relaksacije vidljive kod mjerenja pri nižim frekvencijama, krivulja ima stepenasti karakter u temperaturnom području ispod T_g . Prije mjerenja, folije su držane pri povišenoj temperaturi kako bi se osušile, međutim zbog svog hidrofilnog karaktera tijekom manipulacije i mjerenja vlaga se ponovo veže na foliju. Stepenasti karakter krivulje upućuje na različite mehanizme kretanja, što može biti povezano s vlagom vezanom za bočne OH skupine. Interakcija vezane vode te promjena energije i prirode kretanja bočnih OH skupina ima utjecaj na ponašanje pri dinamičkim ispitivanjima [33]. Kod ispitivanja sa 100 Hz β relaksacija pojavljuje se kao rame α vrha na temperaturnom intervalu između 100 °C i 110 °C. Do prijelaza iz staklastog u gumasto stanje dolazi pri temperaturi od približno 120 °C.

7.1. Utjecaj frekvencije na temperaturu staklastog prijelaza

Na slici 46 prikazane su krivulje faktora prigušenja u ovisnosti o temperaturi za 1 Hz, 10 Hz, 50 Hz i 100 Hz. S porastom frekvencije dolazi do pomicanja krivulja u desno. Iz dijagrama se može potvrditi temperaturna ovisnost staklastog prijelaza o vremenskoj skali (frekvenciji). Za više frekvencije doći će do kasnijeg prijelaza iz staklastog u gumasto stanje, odnosno do prijelaza će doći pri višoj temperaturi. Za razliku od temperature staklastog prijelaza (T_g), porast frekvencije ne utječe nužno na ostale relaksacijske vrhove.

Temperatura pri kojoj materijal maksimalno prigušuje vibracije s porastom frekvencije raste. Pri frekvenciji od 1 Hz maksimum je pri 105 °C, dok je pri frekvenciji od 100 Hz temperatura maksimuma porasla na 120 °C. Prigušivanje pri sobnoj temperaturi pada s porastom frekvencije te materijal najmanje prigušuje vibracije pri 100 Hz. Sam početak porasta $\tan \delta$ pomiče se s 43 °C pri 1 Hz na 62 °C pri 100 Hz. Budući da se β relaksacija djelomično preklapa s α relaksacijom, maksimumi su označeni kao staklišta (T_g). U tablici 3 prikazani su početci rasta $\tan \delta$ i maksimumi krivulja u ovisnosti o frekvenciji. Iz tablice 3 može se zaključiti kako frekvencija, osim na temperaturu staklišta, utječe i na temperaturu početka rasta krivulje $\tan \delta$.

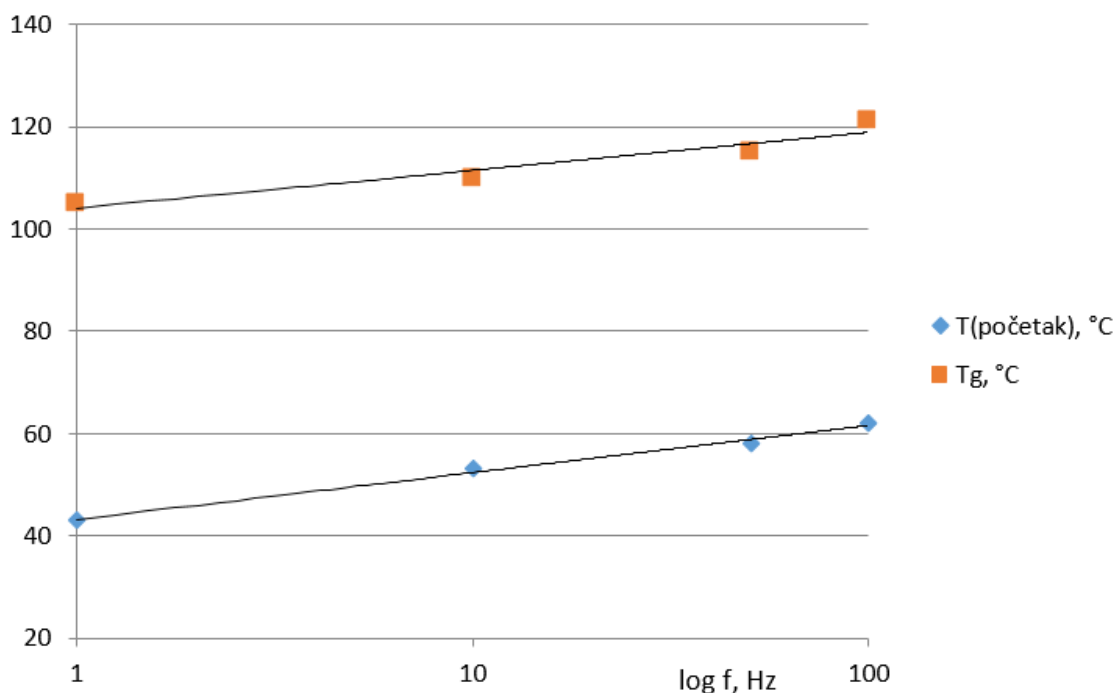


Slika 46. Utjecaj frekvencije na prijelaz iz staklastog u gumasto stanje u dijagramu $\tan \delta$ vs. temperatura. Porastom frekvencije raste temperatura početka relaksacijskih procesa i maksimuma.

Tablica 3. Početci rasta $\tan \delta$ i maksimumi krivulja u ovisnosti o frekvenciji

Frekvencija	Temperatura početka rasta krivulje $\tan \delta$ [$^{\circ}\text{C}$]	Temperatura maksimuma krivulje $\tan \delta$ [$^{\circ}\text{C}$]
1 Hz	43	105
10 Hz	53	110
50 Hz	58	115
100 Hz	62	121

Grafički prikaz ovisnosti temperaturnih vrijednosti iz tablice 3 o frekvenciji dan je na slici 47. Budući da su za promjenu odziva bitne velike promjene u frekvenciji, za red veličine, na frekvencijskoj je osi logaritamska skala. Kroz točke u dijagramu su provučeni pravci.

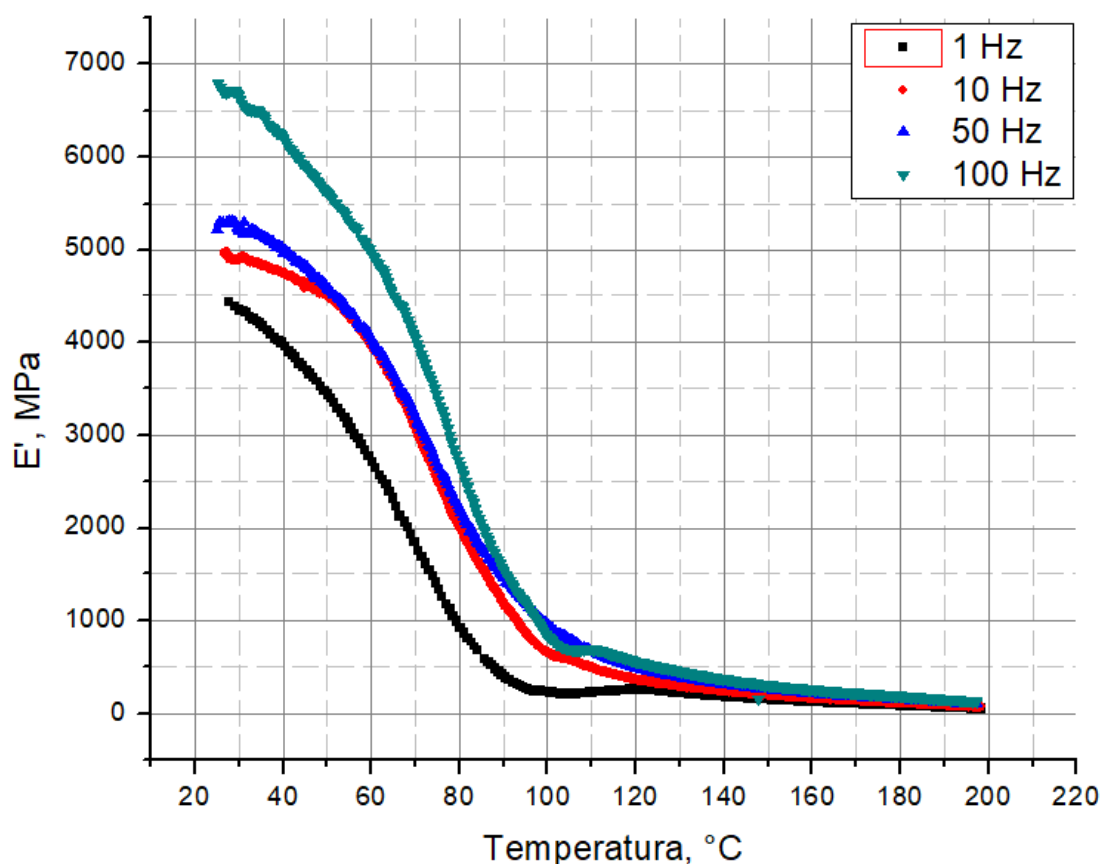


Slika 47. Temperatura početka relaksacijskih procesa, $T(\text{početak})$ i maksimuma T_g u ovisnosti o frekvenciji dinamičke sile

7.2. Utjecaj frekvencije na modul pohrane (E')

U poglavlju 7.1. pokazano je kako vremenska skala (frekvencija) utječe na temperaturu staklastog prijelaza. Isto što je opisano u poglavlju 5.4., za očekivati je da će i vrijednosti modula elastičnosti rasti s porastom frekvencijama, što je ispitivanjem dokazano.

Na slici 48 prikazan je dijagram ovisnosti modula pohrane (E') o temperaturi za 1 Hz, 10 Hz, 50 Hz i 100 Hz.

Slika 48. Utjecaj frekvencije na modul pohrane (E')

Porast frekvencije ispitivanja dovodi do porasta modula pohrane (E'). Razlika u vrijednostima modula pohrane je veća što je temperatura ispitivanja manja. Porastom temperature ispitivanja razlike u vrijednostima modula se smanjuju. U tablici 4 prikazane su okvirne vrijednosti modula pohrane s obzirom na frekvenciju ispitivanja.

Tablica 4. Usporedba modula pohrane (E') za različite frekvencije ispitivanja

Frekvencija	Modul pohrane (E')
1 Hz	4500 MPa
10 Hz	5000 MPa
50 Hz	5250 MPa
100 Hz	6750 MPa

U temperaturnom intervalu prijelaza iz staklastog u gumasto stanje dolazi do značajnijeg smanjenja vrijednosti modula pohrane. Nakon značajnijeg smanjenja modula pohrane u intervalu prijelaza iz staklastog u gumasto stanje, na većini folija zabilježen je rast modula pohrane. Uzrok tomu je povećan slobodan volumen u području temperature staklastog prijelaza koji dovodi do preuređenja molekula što se očituje kao porast modula pohrane. Da bi se eliminirala ta pojava potrebno je materijal zagrijati iznad temperature staklišta i sporo hladiti do sobne temperature [11].

8. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih ispitivanja i analize rezultata može se zaključiti kako na dinamičko-mehanička svojstva PVA folija osim temperature značajno utječe i frekvencija kojom djeluje dinamička sila na materijal.

PVA je viskoelastični plastomer. Kada je opterećen dinamički najvišom frekvencijama od 100 Hz, u staklastom stanju materijal je imao najviši modul. U usporedbi s ispitivanjima nižom frekvencijom on je zadržao visoku krutost (modul) pri višim temperaturama, odnosno staklasti se prijelaz premjestio u više temperaturno područje. U skladu s tim povećavanje frekvencije rezultiralo je promjenom u dijagramu $\tan \delta$ vs. temperatura pomakom relaksacijskih procesa u više temperature. Pritom su se i početak relaksacije i maksimum pomakli podjednako. Pri frekvenciji od 100 Hz $\tan \delta$ u području β relaksacije ima stepenastu formu, vjerojatno uslijed efekta molekula vode vezanih za bočne OH skupine.

LITERATURA

- [1] Mušanić, S.: Mehanizam i kinetika procesa starenja dvobaznih raketnih baruta i mogućnost procjene životnog vijeka, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
- [2] Haramina, T.: Autorizirana predavanja iz kolegija: „Polimeri i kompoziti“, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.
- [3] Čatić, I.: Uvod u proizvodnju polimernih tvorevina, Društvo plastičara i gumaraca, p.p. 119, Zagreb, 1990.
- [4] Usui, H., Koshikawa, H., Tanaka, K.: Effect of substrate temperature on the desposition of polytetrafluoroethylene by an ionization-assisted evaporation method, J. Vac. Sci. Technol., A13, pp. 2318-2324, 1995.
- [5] Hansen, S. G., Robitaille, T. E.: Formation of polymer films by pulsed laser evaporation, App. Phys. Lett. 52, American Institute of Physics, 1988.
- [6] Mercado, A. L., Allmond, C. E., Hoekstra, J. G., Fitz-Gerald, J. M.: Pulsed laser deposition vs. matrix assisted pulsed laser evaporation for growth of biodegradable polymer thin films, Appl. Phys. A 81, pp. 591-599, Virginia, 2005.
- [7] Macan, J.: Metode toplinske analize, interna skripta za studente poslijediplomskog studija, Zagreb, 2017.
- [8] Haramina, T.: Uspostava potpore Hrvatske zaklade za znanost-Dinamičko-mehanička analiza polimera i kompozita, časopis Polimeri br. 30, pp. 56-58, Zagreb, 2011.
- [9] Meyers, M. A., Chawla K. K.: Mechanical Behavior of Materials, Prentice Hall, 1999.
- [10] Shaw, M. T., MacKnight, W. J.: Introduction to Polymer Viscoelasticity, Third Edition, Wiley, 2005.
- [11] Menard, K. P.: Dynamic mechanical analysis: A practical introduction, CRC Press, 1999
- [12] Ćorić, D.: Autorizirana predavanja iz kolegija: „Mehanička svojstva materijala“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [13] Strelar, M.: Utjecaj UV zračenja na dinamičko-mehanička svojstva etilen/vinil-alkohalnog kopolimera, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [14] <http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/LinLiDma-SF.pdf>
[26.11.2017.]
- [15] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Predavanje_2%5B7%5D.pdf
[26.11.2017.]

- [16] http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74305app_thermaldynmechanalybasicspart2.pdf [26.11.2017.]
- [17] https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf [26.11.2017.]
- [18] <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TS64.pdf> [26.11.2017.]
- [19] <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-15-experimental-aspects-dynamic-mechanical-analysis-dma/> [28.11.2017.]
- [20] Park, J. S., Park, J. W., Rukenstein, E.: Thermal and dynamic mechanical analysis od PVA/MC blend hydrogels, *Polymer br.* 42, pp. 4271-4280, Nizozemska, 2001.
- [21] <https://www.shutterstock.com/image-vector/polyvinyl-alcohol-polymer-chemical-structure-2d-461825743?src=yRcd5PoQauWarskaGiHVtg-1-2> [26.11.2017.]
- [22] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=266> [26.11.2017.]
- [23] Pustak, A.: Svojstva i primjena polimera u oblikovanju lijekova, *Medicinski vjesnik br.* 42, pp. 213-229, Zagreb, 2010.
- [24] <https://www.centarzdavlja.hr/proizvodi-za-zdravlje/dodaci-prehrani/tribestan/> [26.11.2017.]
- [25] <https://www.adrialece.hr/dailies-aquacomfort-plus-30-leca> [26.11.2017.]
- [26] <http://hzzzsr.hr/wp-content/uploads/2016/11/OZO-ruke-%C4%8Das-sigurnost.pdf> [26.11.2017.]
- [27] <https://www.coleparmer.com/p/ansell-chemical-resistant-pva-gloves/55109> [26.11.2017.]
- [28] <https://www.linkedin.com/pulse/pva-water-soluble-film-packaging-laundry-gel-beads-peter-chan/> [26.11.2017.]
- [29] http://joyforce-chem.com/Pro_PVA_Film.html [26.11.2017.]
- [30] <http://pslc.ws/macrog/iblend.htm> [26.11.2017.]
- [31] <http://www.cro-carp.com/portal/index.php/oprema/43-pva> [26.11.2017.]
- [32] <https://www.fsb.unizg.hr/DMA/> [26.11.2017.]
- [33] Kumar-Krishnan, S., Arias de Fuentes, O., Prokhorov, E., Mauricio-Sanchez, A., Mendoza, M., & Luna-Barcenas, G.: Molecular Relaxation of the Side Groups in Poly(vinyl alcohol) Films in GHz Frequency Range, *MRS Proceedings 1767*, pp. 75-80, 2015.

PRILOZI

I. CD-R disc